ÜBER DIE REAKTIONEN EINES PHOSPHAZENS MIT PHOSPHOR DER KOORDINATIONSZAHL 2

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Wolfhelm Bitter
aus Peine/Niedersachsen

Göttingen 1975

ÜBER DIE REAKTIONEN EINES PHOSPHAZENS MIT PHOSPHOR DER KOORDINATIONSZAHL 2

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Wolfhelm Bitter
aus Peine/Niedersachsen

Göttingen 1975

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7
Referent: Prof. Dr. O. Glemser
Korreferent: Prof. Dr. A. Meller

Tag der mündlichen Prüfung: 03.07.75

Die vorliegende Arbeit wurde,unter der Leitung von Herrn Professor Dr. O. Glemser, im Arbeitskreis von Herrn Dr. E. Niecke am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen angefertigt.

Herrn Dr. E. Niecke danke ich für sein unermüdliches Interesse und seine intensive Betreuung.

Herrn. Prof. Dr. O. Glemser schulde ich für seine großzügige Unterstützung dieser Arbeit Dank.

Der Minna-James-Heinemann-Stiftung, Hannover, möchte ich für die Gewährung eines Doktoranden-Stipendiums, seit Beginn dieses Jahres, danken.

Dem technischen Personal des Hauses danke ich für seine stete Hilfsbereitschaft.

" Ashes to ashes, dust to dust,
if sigma-bonding won't do it,
pi-bonding must! "
Professor Parry

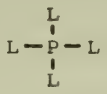
Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Zur bisher bekannten Chemie des P-(III) der Koordinationszahl 2	3
3.	Reaktionen des Phospha-(III)-azens	8
3.1.	Reaktionen des Phospha-(III)-azens mit Borhalogeniden	10
3.2.	Reaktionen des Phospha-(III)-azens mit Polyhalogeniden der IV. Hauptgruppe	13
3.3.	Reaktionen des Phospha-(III)-azens mit den Elementen der VII. Hauptgruppe	18
3.4.	Diskussion der spektroskopischen Daten	20
3.5.	Experimenteller Teil	24
4.	Versuch zur Darstellung einer linearen P-C-Verbindung mit Phosphor der KZ 2	33
4.1.	Zur Reaktion des Phenyl-dichlorphosphins mit Lithium-(bis(trimethylsilyl)amid	33
4.2.	Experimenteller Teil	34
5.	Versuche zur Darstellung eines Arsa-(III)-azens	36
5.1.	Umsetzungen von Arsentrihalogeniden mit Amiden	39
5.2.	Diskussion der spektroskopischen Daten	43
5.3.	Experimenteller Teil	46
	Tabellen der spektroskopischen Daten	49
6.	Ausführung der Messungen	60
7.	Zusammenfassung	61
8.	Literaturverzeichnis	63

1. Einleitung

Während die Chemie der Phosphor-Verbindungen mit Phosphor(III) der Koordinationszahl 3 und Phosphor(V) der Koordinationszahlen 4, 5 und 6 ein weit erforschtes Gebiet ist[1-3], sind Verbindungen des dreiwertigen Phosphors der KZ 2 und des fünfwertigen Phosphors der KZ 3 - einer Spezies, die unter anderem, als Übergangszustand bei vielen biochemischen Reaktionen vermutet wird[4] - ein relativ neues Forschungsthema.

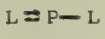
P-(III)
KZ 3



KZ 4

P-(V)
KZ 5

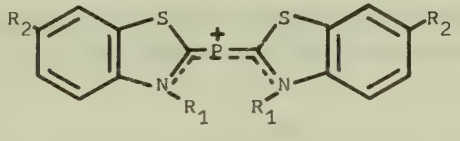
KZ 6



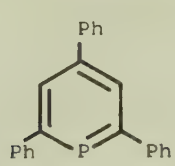
KZ 2

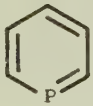
KZ 3

Erstmals gelang es 1964 DIMROTH ionische Verbindungen mit Phosphor der KZ 2, die Phospha-methin-cyanine, zu isolieren.[5]



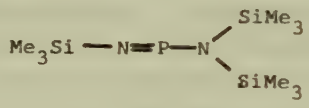
In der Folgezeit gelang es MÄRKL, 1966, substituierte Derivate des Phosphabenzols[6] und ASHE, 1971, das unsubstituierte Phosphabenzol[7] als erste kovalente Verbindungen mit Phosphor(III) der Koordinationszahl 2 darzustellen.



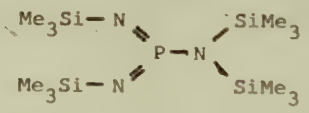


Monomere lineare Verbindungen dieses Typus waren jedoch bis zur Synthese des am Stickstoff Trimethyl-

silyl-substituierten Amino-imino-phosphins, eines Phospha-(III)-azens, durch NIECKE und FLICK im Jahr 1972 unbekannt.[8]



Die gleichen Autoren erhielten daraus auch, durch Oxydation mit Trimethylsilyl-azid, das erste Derivat mit Phosphor(V) der Koordinationszahl 3: einer Verbindungsklasse mit trigonaler, planarer Koordination am Phosphor.[9,10]



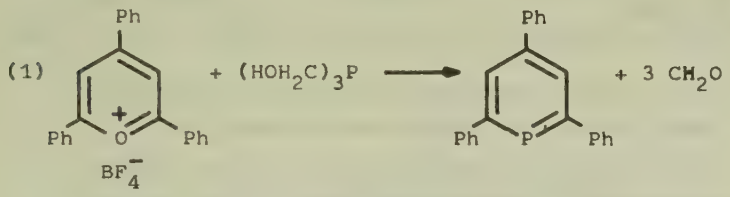
Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ausgehend von den vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten des oben beschriebenen Phospha-(III)-azens, seine Reaktionen mit Element--Halogen-Bindungen zu untersuchen. Es wurden Synthesen mit den Halogen-Verbindungen der dritten und vierten Hauptgruppe, sowie mit den Halogenen selbst, durchgeführt.

Nebenthemen der Arbeit waren Versuche zur Darstellung eines Phospha-(III)-azens mit Phosphor-Kohlenstoff--Bindung und des,der oben beschriebenen Phosphor-Verbindung, entsprechenden Arsa-(III)-azens.

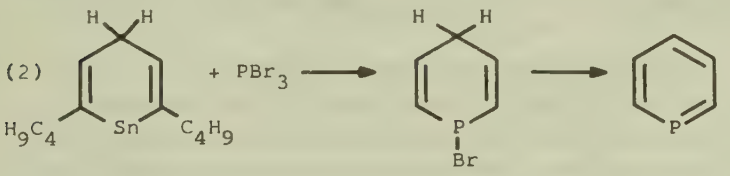
2. Zur bisher bekannten Chemie des P-(III) der KZ 2

Bis zur Synthese des Phospha-(III)-azens waren nur die, in der Einleitung erwähnten, phosphororganischen Verbindungen mit dreiwertigem Phosphor der KZ 2 bekannt. An Hand einiger typischer Reaktionen dieser Verbindungsklasse sollen bisher mögliche Synthesen mit Phosphor der KZ 2 gezeigt werden.[11)13)]

Die substituierten Phosphabenzole wurden von MÄRKL und Mitarbeitern zuerst durch die Reaktion von 2,4,6-triphenyl-pyrilium-tetrafluorborat mit Tris-hydroxymethyl-phosphin dargestellt.



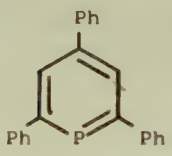
Eine Steigerung der Ausbeute an Phosphabenzol, unter Umgehung des schwierig zu handhabenden Tris-hydroxymethyl-phosphins, gelang den gleichen Autoren später bei der entsprechenden Umsetzung mit Phosphin. Die Synthese des Grundkörpers, des unsubstituierten Phosphabenzols, beschrieb erstmals ASHE.



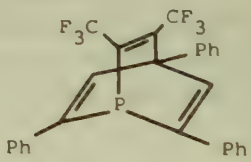
Da Phosphabenzol, eine wasserklare, destillierbare Flüssigkeit, im Vergleich zu den substituierten Derivaten, sehr reaktiv ist, beschränkt sich die,in der Literatur beschriebene, Chemie des Phosphors der KZ 2 auf die substituierten Phosphabenzole.

Eine der zuerst bearbeiteten Fragen in der Chemie der Phosphabenzole, war das Verhalten der P=C -Doppelbindung. Würde Sie als 2_π - oder als Teil eines 4_π - bzw. 6_π -Sytems reagieren? Der ungesättigte Charakter der Phosphabenzole ist gering und ihr Verhalten in DIELS-ALDER $4_\pi s+2_\pi s$ -Cycloadditionen entspricht dem der Benzolderivate. Sie reagieren daher nur mit sehr starken Dienophilen.

(1)



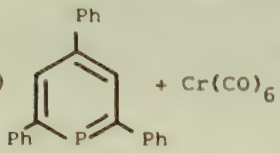
$CF_3-C\equiv C-CF_3$



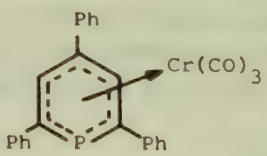
Allerdings lagern sich diese Produkte oberhalb 200°C, unter Bildung der Ausgangssubstanzen, um.

Eine weitere Übereinstimmung zeigt die Reaktion mit Übergangsmetall-Carbonyl-Komplexen, in der stabile Verbindungen, mit π -Bindung zum Phosphabenzol-System, gebildet werden.

(2)



+ $Cr(CO)_6$ ⟶

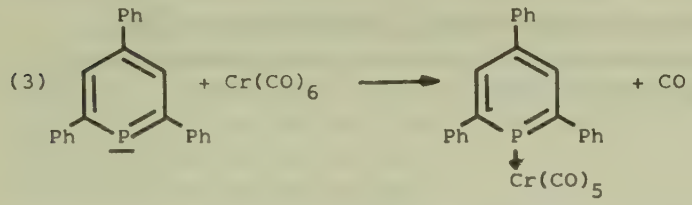


+ 3 CO

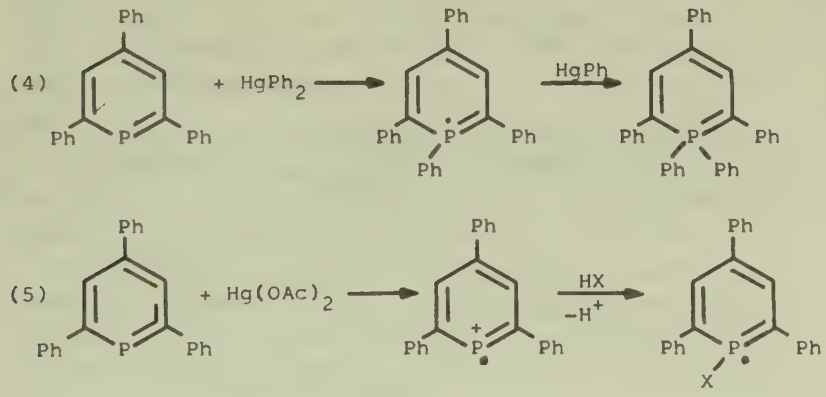
Auf Grund dieser Reaktionen bietet sich ein Vergleich mit dem Pyridin an. Aber schon in den folgenden Arbeiten zeigte sich, daß hier keine Ähnlichkeit besteht. So ist die nucleophile Reaktivität der Phosphabenzole, im Gensatz zum Pyridin, äußerst gering.Es gelingt weder den dreiwertigen Phosphor, selbst mit Oxonium-Salzen nicht, zu alkylieren, noch durch Acylhalogenide zu acylieren. In Übereinstimmung mit der geringen Nucleophilie haben diese Verbindungen,mit Phosphor der KZ 2, auch keinen basischen Charakter. Abschätzungen von SCHWEIG haben erge-

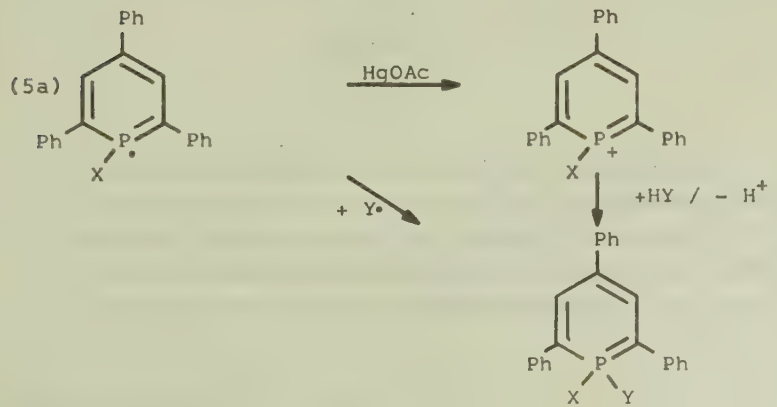
ben, daß die Ring -C- Atome einen stärkeren basischen Charakter haben, als das Phosphor-Atom.

Ein Rest von nucleophilem Charakter des Phosphors zeigt sich noch in der Sigma-Komplex Bildung mit Übergangsmetall-Carbonylen,



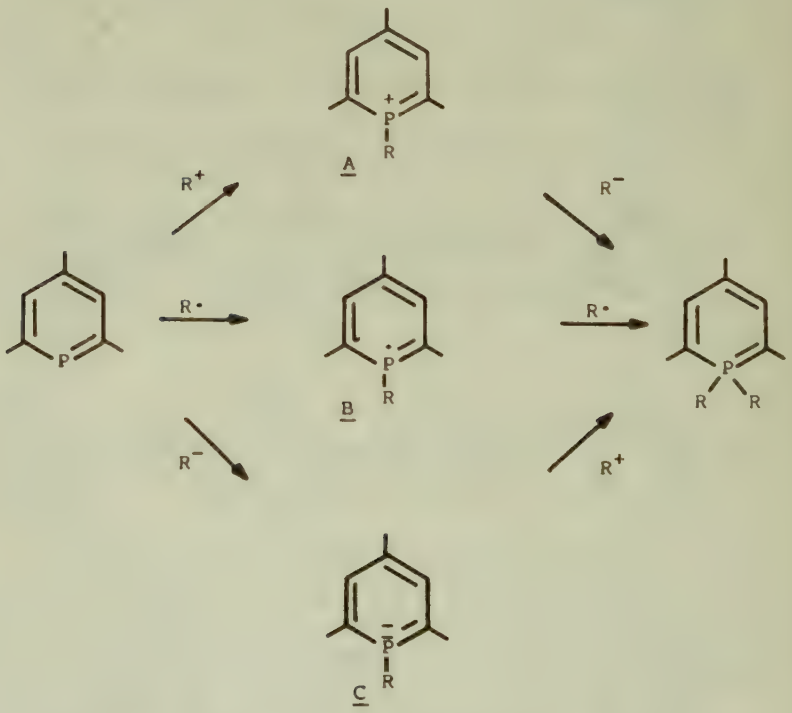
sowie in der leichten Oxydierbarkeit zum stabilen Radikal-Kation.





Diese Reaktionen zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem Säure-Base-Konzept von PEARSON. Nach diesem sollte das Phosphoratom, wegen der starken Delokalisation des freien Elektronenpaares im Ring, eine weiche Base darstellen und daher auch mit harten Säuren, wie dem Proton, schlechter reagieren, als mit weichen, wie dem Kation Hg^{2+}.

Zusammenfassend lassen sich drei Reaktionswege für die Darstellung von 1,1-disubstituierten Phosphabenzolen beschreiben.



Der Weg über das Kation A wird bei der Reaktion von Pyrilium-Salzen mit primären Phosphinen, in Gegenwart von Alkoholen, Phenolen und Thioalkoholen beschritten. Über das neutrale Radikal, als Zwischenstufe, läuft die Reaktion von Phosphabenzolen mit den höheren Halo-

genen, mit Quecksilber-diorganylen, so wie mit Alkoholen oder Phenolen in Gegenwart von Hg^{2+}-Salzen. Die anionische Zwischenstufe wird bei der zweistufigen Reaktion von Phosphabenzolen mit Organo-Lithium-Verbindungen und der darauffolgenden Umsetzung mit Alkylhalogeniden gebildet.

Wie man sieht, stabilisieren zwar nucleophile Reagentien Phosphorin-Anionen, jedoch konnten,im Gegensatz zum Pyridin, keine stabilen Verbindungen, vergleichbar den N-alkyl-Pyridin-Salzen, isoliert werden: die Elektronenhülle des Phosphors wird aufgeweitet und so ein Derivat des P-(V) erhalten.

Diese Derivate bilden eine neue Klasse heterocyclischer Verbindungen, deren Eigenschaften wahlweise durch die Substituenten am Phosphor oder/und an Ring-C-Atomen variiert werden können. Die Ylid-Eigenschaften werden, durch die π -Elektronen-Delokalisation über den gesamten Ring, vollständig überkompensiert.

Man kann sagen, daß die Phosphabenzole und ihre, am Phosphor oxydierten, Produkte elektronenreiche "aromatische" Verbindungen, vergleichbar dem Anilin, sind, während Pyridin und Pyridinium-Ionen elektronenarm sind, vergleichbar dem Nitrobenzol. Diese Betrachtungsweise erlaubt das Verständnis vieler typischer Reaktionen dieser mesomerie-stabilisierten Verbindungen mit Phosphor-(III) der Koordinationszahl 2.

3 Reaktionen des Phospha-(III)-azens

Zu Beginn dieser Arbeit war die Chemie der Phospha-(III)-azene noch völliges Neuland. Es war soeben in unserem Arbeitskreis, im Rahmen der Diplomarbeit von FLICK, synthetisiert worden.

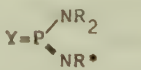
Im Zeitraum der Anfertigung dieser Arbeit begann jedoch in unserem Arbeitskreis, sowie später in dem Arbeitskreis von SCHERER, eine systematische Untersuchung der Chemie dieser Verbindungsklasse. So gelang es inzwischen, neben dem voll silylierten Vertreter,[8)14)] dessen Chemie in dieser Arbeit untersucht werden soll, eine Anzahl neuer Iminophosphine darzustellen.[15)16)]

(1) $(Me_3Si)_2N-P=NSiMe_3$

(2) $R_2N-P=NR^\bullet$

R= i-Pr, i-Bu, t-Bu, $SiMe_3$ $R^\bullet$= t-Bu

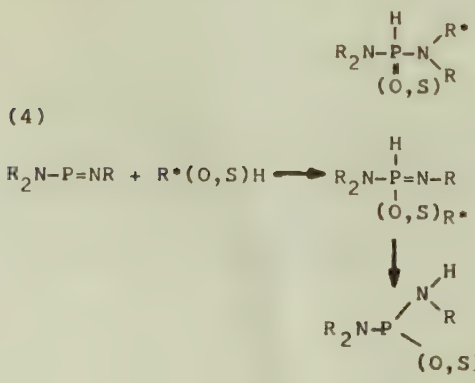
Daneben wurden Oxydationsreaktionen, die zu der neuen Verbindungsklasse der Phospha-(V)-azene, mit der Koordinationszahl 3 am Phosphor, führten, untersucht.[9)14)16)17)]

(3) 

Y= S,Se R= $SiMe_3$ $R^\bullet$= CMe_3

Y= $SiMe_3$ R= $SiMe_3$ $R^\bullet$= $SiMe_3$

Weiterhin wurden Solvolyse-Reaktionen mit Alkoholen und Thioalkoholen durchgeführt, die unter anderem, zu der Verbindungsklasse der Hydrido-Phosphazene führten, von der bisher nur cyclische Vertreter beschrieben worden waren.[18)]

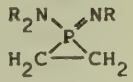
(4) 

(O): $R^\bullet$= -Me,-Äth,i-Pr, -Ph

(O): $R^\bullet$= -Ph

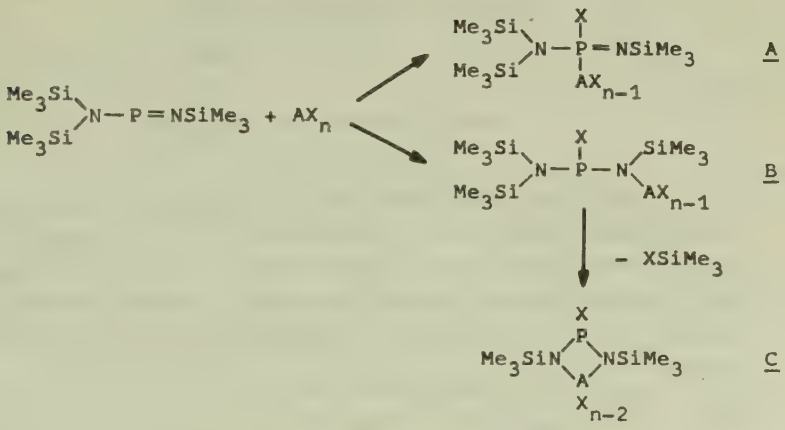
(S): $R^\bullet$= -Äth,i-Pr,-Ph

Die neuesten Untersuchungen beschäftigen sich mit 1,2-Cycloadditionen, die, über die hypothetische Ylid-Zwischenstufe, zu neuartigen Phosphor-Dreiringen führen.[19]

(5) $R_2N-P=NR \xrightarrow[-\ N_2]{+\ CH_2N_2} R_2N-P(=NR)(=CH_2) \xrightarrow[-\ N_2]{+\ CH_2N_2}$ 

Im Rahmen dieser Arbeit soll nun,unter anderem, über die, bisher nicht untersuchten, Reaktionen des Phospha-(III)-azens mit Lewis-Säuren berichtet werden. Dabei wurden, um die Reaktionsfähigkeit der Stickstoff--Silicium-Bindung als Syntheseschritt ausnutzen zu können, ausschließlich Halogen-Verbindungen berücksichtigt.

Für das Primärprodukt der Umsetzung einer Lewis--Säure, AX_n, mit dem Phosphor der KZ 2 bieten sich zwei Möglichkeiten, beide unter Aufweitung der Koordinationszahl an.

(6) 

Bei dem 1,1-Additionsprodukt A handelt es sich um ein lineares Phosphazen, daß sich, über gezielte Kettenverlängerung, zur Synthese von Cyclophosphazenen mit ungewöhnlichen Substituenten-Kombinationen eignen sollte. Demgegenüber sollte sich, bei 1,2-Addition, über die Zwischenstufe des Primärproduktes B, die Möglichkeit zur Synthese von Vierring-Heterocyclen C, mit bisher unbekannten Elementkombinationen bieten.

3.1. Reaktionen des Phospha-(III)-azens mit Borhalogeniden

Als typische Lewis-Säuren, die zudem auch keine Redox-Nebenreaktionen eingehen können, boten sich für erste, orientierende Versuche die Bor-Halogen-Verbindungen an.

Untersuchungen über die Reaktion von Bor-Verbindungen mit der P=N -Doppelbindung, allerdings mit Phosphor der Oxydationszahl V, wurden bereits früher durchgeführt.[20] So erhielten APPEL und VOGT[21] aus der Umsetzung von Triphenylimin, sowie ZIMMER und SINGH[22] aus der Umsetzung von Triphenylphosphinalkyliminen mit Bortrifluorid die entsprechenden 1:1 Addukte. Für die Bindungsverhältnisse gehen die Autoren dabei, sowohl für das Imin,wie auch für das Addukt, von einer "Mischung" der mesomeren Grenzformen aus.

(7) $Ph_3P{=}NH \longleftrightarrow Ph_3\overset{+}{P}\text{–}\underset{-}{N}H$

Ylen Ylid

(8)

Wie die Grenzformel mit der positiven Ladung am Stickstoff deutlich macht, Gleichung (8), sollte hier eine HX -Abspaltung leicht möglich sein, falls diese Struktur einiges Gewicht besitzt. Tatsächlich wird aus dem Triphenylbor-Addukt des Triphenylphosphinimins Benzol eliminiert.[21]

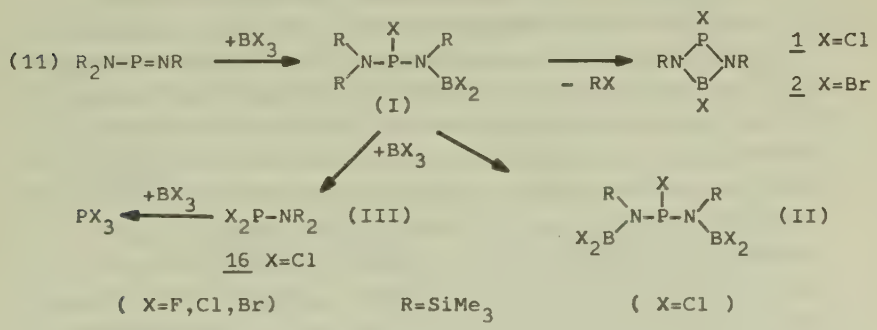
(9)

Da sich auch die Bindungsverhältnisse im Phospha--(III)-azen mit Hilfe,Gleichung (7), entsprechender, mesomerer Grenzformen beschreiben lassen sollten, waren ähnliche Reaktionen zu erwarten.

(10) $(R_3Si)_2N\text{–}P{=}NSiR_3 \longleftrightarrow (R_3Si)_2N\text{–}\overset{+}{P}\text{–}\underset{-}{N}SiR_3$

Die Reaktion mit Bortrifluorid verläuft jedoch unkontrolliert und ergibt Bis(trimethylsilyl)amino-difluorphosphin und Phosphortrifluorid als einzige flüchtige Produkte. Die Umsetzung, die ^{31}P-NMR spektroskopisch verfolgt wurde, führt bereits bei -20°C zu einem, aus mindestens fünf Komponenten bestehenden Reaktionsgemisch, das bei Temperaturerhöhung durchpolymerisiert.

Demgegenüber verläuft die entsprechende Reaktion mit Bortrichlorid bzw. Bortribromid übersichtlich, in erster Linie zu den neuartigen 1,3,2,4-Diazaborophosphetidinen, viergliedrigen Bor-Stickstoff-Phosphor-Heterocyclen. Das gleichzeitige Auftreten von Bis(trimethylsilyl)amino-dihalogenphosphin, wie bei der Reaktion mit BF_3, und von Bis(trimethylsilyl,dichlorboryl)-amino-chlorphosphin, bei der Reaktion mit BCl_3, läßt folgenden Reaktionsverlauf vermuten:



Die Reaktion führt zunächst zur intermediären Bildung eines 1:1 Adduktes am Imino-Stickstoff und anschließender 1,3-Verschiebung eines Halogen-Atoms, wie es auch die Grenzformeln nach Gleichung (8) erwarten lassen.[23,24] Die so entstandene Zwischenstufe (I) reagiert unter Trimethylsilylhalogenid-Abspaltung zum Diaza-boraphosphetidin. In einer Nebenreaktion setzt sich Borhalogenid unter Spaltung der Silicium-Stickstoff-Bindung zu (II) bzw. unter Spaltung der Phosphor-Stickstoff-Bindung zu (III) um. (III) wird durch weiteres

Borhalogenid in die reinen Phosphor-(III)-halogenide überführt.

Wahrscheinlich laufen diese intermolekularen Nebenreaktionen,bei der Umsetzung mit Bortrifluorid,schneller als die intramolekulare Halogensilan-Abspaltung ab, sodaß in diesem Fall nur die Produkte aus der Spaltung der Phosphor-Stickstoff-Bindungen erhalten werden.

Die 1,3,2,4-Diazaboraphosphetidine sind unter vollständigem Feuchtigkeitsausschluß stabile, destillierbare Flüssigkeiten. Die entsprechenden Dihalogenphosphine, von denen das Bromderivat nicht in reiner Form isoliert werden konnte, spalten bereits bei Raumtemperatur, unter Bildung glasartiger Produkte, Silylhalogenid ab. Das Nebenprodukt (II) konnte ebenfalls nicht in reiner Form isoliert werden.

Vierring Heterocyclen, wie 1 und 2, mit B-N-P--Gruppierung sind bisher, im Gegensatz zu den reinen B-N- bzw. P-N- Heterocyclen,nicht bekannt. Dabei sind bei den B-N-Vierringen bisher nur solche mit Amino- oder Phenylresten am Bor beschrieben, was in der Literatur auf die Notwendigkeit zur Ausbildung von exocyclischen π -Bindungsanteilen zur Ringstabilisierung zurückgeführt wird.[25)-31)] Allerdings läßt die, von CASANOVA synthetisierte,einzige Ausnahme, mit Triähtylmethyl-Gruppen am Bor,[32)] vermuten, daß in erster Linie sterische Gründe für die Stabilität dieser kleinen Ringe verantwortlich sind.[33)] Entsprechendes gilt auch für die P-N-Ringe, jedoch sind hier schon einige Vertreter mit dem Substituenten Chlor am Phosphor bekannt.[34)-37)]

3.2. Reaktionen des Phospha-(III)-azens mit Polyhalogeniden der IV. Hauptgruppe

Wie auf den vorhergehenden Seiten gezeigt werden konnte, verläuft die Reaktion zwischen Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyliminophosphin und Borhalogeniden, als Vertreter acider, nicht oxydierender Säurehalogenide, unter Anlagerung an den Imino-Stickstoff, anschließender 1,3-Verschiebung eines Halogenatoms an den Phosphor und Spaltung einer Silicium-Stickstoff-Bindung der Amino-Gruppe, zu den entsprechenden Vierring-Heterocyclen - Gleichung (11) - .

Um die Frage zu klären, in wieweit sich der, bei den Borhalogeniden erfolgreiche, Syntheseweg für Element-Stickstoff-Phosphor-Heterocyclen auf andere Element-Halogen-Verbindungen übertragen läßt, ist eine weitere Gruppe von Verbindungen zu untersuchen.

Da außerdem von Interesse war, zu welchen Konkurrenzreaktionen das Phospha-(III)-azen befähigt ist, erschienen die Halogenide der IV. Hauptgruppe als geeignete Reaktionspartner. Bei ihnen findet sich,neben der abgestuften Acidität, verbunden mit der Abnahme der Stabilität der höheren Oxydationsstufe mit zunehmender Ordnungszahl, die Möglichkeit des oxydativen Angriffs am Phosphor.

Reaktionen von Derivaten, die eine P=N-Doppelbindung enthalten, mit Halogenverbindungen der IV. Hauptgruppe sind, mit Ausnahme der Alkylhalogenide,[38] nur vereinzelt beschrieben worden.[20] Ausgehend von einer Darstellungsmethode für Phosphinimine von HORNER und OEDIGER,[39] benutzten ZIMMER und SINGH die Reaktion mit Alkylhalogeniden zur Darstellung gemischt substituierter, sekundärer Amine.[40]

(12) $PPh_3Br_2 + H_2NR \xrightarrow{\text{Base } \bar{B}} (Ph_3PN(H)R)^+Br^- + BH^+Br^-$

(13) $(Ph_3PN(H)R)^+Br^- \xrightarrow{NaNH_2} Ph_3\overset{+}{P}-\underline{\bar{N}}R \longleftrightarrow Ph_3P=NR$

(14) $(Ph_3\overset{+}{P}-\underline{\bar{N}}R \longleftrightarrow Ph_3P=NR) + R^*X \longrightarrow (Ph_3P-NRR^*)^+X^-$

(15) $(Ph_3P-NRR^*)^+X^- \xrightarrow{KOH} Ph_3P=O + HNRR^* + KX$

X=Br,J R=Me,Ät,n-Pr,i-Pr,n-Bu,i-Bu,t-Bu R*=Me,Ät

Wie Gleichung (14) zeigt, reagieren die Alkylhalogenide erwartungsgemäß, der mesomeren Grenzstruktur entsprechend, unter Phosphonium-Salz Bildung: die Alkyl-Gruppe wird am Stickstoff angelagert.

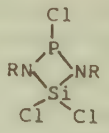
Umsetzungen mit Silicium- und Germanium-Halogeniden wurden bisher nur von SCHMIDBAUR und WOLFSBERGER an N-trimethylsilyl-substituierten Phosphiniminen durchgeführt. Sie erhielten dabei einen Substituentenaustausch am Stickstoff, bei Aufrechterhaltung der P=N-Doppelbindung.[40)-43)]

(16) $R_3P{=}NSiMe_3 + ElX_4 \longrightarrow R_3P{=}NElX_3 + XSiMe_3$

El= Si,Ge X= Cl,Br R= Alk, Ph

Die Reaktionen des Phospha-(III)-azens mit den Tetrachlor-Verbindungen des Kohlenstoffs, Siliciums, Germaniums und Zinns führen demgegenüber zu gänzlich anderen Produkten. Sie sind in der folgenden Übersicht beispielhaft zusammengestellt.

(17) $R_2N{-}P{=}NR$ (R= $SiMe_3$)

+ CCl_4	$R_2N{-}P(Cl)(CCl_3){=}NR$	3
+ $SiCl_4$, − RCl		6
+ $GeCl_4$	$R_2N{-}P(Cl){-}N(R){-}GeCl_3$	8
+ $SnCl_4$, − $SnCl_2$	$R_2N{-}P(Cl){=}NR$ (Cl)	10

Der Reaktion des Tetrachlorkohlenstoffs entsprechendes Verhalten gegenüber dem Iminophosphin, beobachtet man auch für Brom- und Jodalkylverbindungen, die in einer 1,1-Addition mit dem Phosphor reagieren.

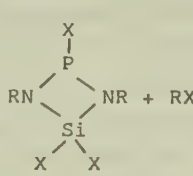
(18) $R_2N-P=NR + R^{\bullet}X \longrightarrow R_2N-\underset{\displaystyle X}{\overset{\displaystyle X}{\overset{|}{\underset{|}{P}}}}=NR$

X= Br; R•= i-Pr 4
R= $SiMe_3$
X= J ; R•= Ät 5

Die P-alkylierten Phosphazene 3 bis 5 sind farblose Flüssigkeiten, die sich sowohl thermisch als auch hydrolytisch als bemerkenswert stabil erweisen. Diese Ergebnisse einer 1,1-Addition am Phosphor wären bei der, für das "Ylid" zu erwartenden N-Alkylierung nur über eine anschließende 1,2-Isomerisierung - $R_2NPX-NRR^{\bullet} \longleftrightarrow R_2N-P(X,R^{\bullet})=NR$ - verständlich. Dabei müßte, in der Reaktion mit CCl_4, intermediär sogar eine N-Cl-Bindung geknüpft werden, was allein aufgrund eines Vergleichs der Bindungsenergien von C-Cl und N-Cl - CCl_4=78, NCl_3=43 kcal/Mol[44] - unwahrscheinlich ist.

Für die Bildung der Produkte 3 bis 5 muß daher auch ein radikalischer Mechanismus diskutiert werden. Dafür sprechen mehrere, bei der Durchführung der Reaktionen gemachte Beobachtungen: Die Reaktion mit Äthyljodid läuft bereits bei Raumtemperatur ab. Demgegenüber erfordert die Addition der Brom-Alkylverbindung bereits intensive UV-Bestrahlung. Ganz typisch ist die Reaktion des Tetrachlorkohlenstoffs, der mit gealtertem Iminophosphin bei 0°C stark exotherm reagiert, während die Reaktion mit frisch dargestellter, hochreiner Ausgangsverbindung erst in siedendem CCl_4 abläuft.

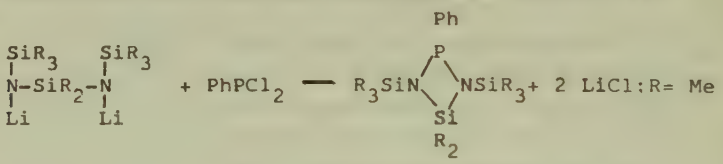
Die Reaktion zwischen Iminophosphin und Siliciumtetrachlorid und -tetrabromid läuft erst bei Temperaturen um 80°C mit merklicher Geschwindigkeit ab.

(19) $R_2N-P=NR + SiX_4 \longrightarrow$  + RX

X= Cl 6
R= $SiMe_3$
X= Br 7

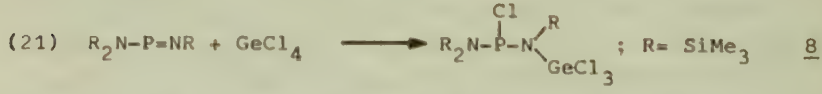
Sie führt, in Analogie zu der Umsetzung mit den

Borhalogeniden, zur Bildung der 1,3,2,4-Diazasilaphosphetidine. Diese Verbindungsklasse wurde bereits 1963 von FINK, allerdings auf einem ganz anderen Weg, dargestellt.[45,46]

(20) 

6 und 7 sind, gegenüber den entsprechenden Borverbindungen, hydrolytisch relativ stabile, bei vermindertem Druck unzersetzt,destillierbare Flüssigkeiten. Obwohl keine, der Gleichung (11) analoge, Nebenprodukte, wie (II) und (III), beobachtet wurden, sollte auch hier das 1,2-Additionsprodukt (I) als intermediäre Zwischenstufe angenommen werden.

Diese Zwischenstufe entsteht quantitativ bei der Reaktion von Germaniumtetrachlorid mit dem Iminophosphin. Das,im Vergleich zu den Siliciumtetrahalogeniden, acidere $GeCl_4$ reagiert bereits bei 0°C.

(21) 

Das 1,2-Additionsprodukt 8 ist, in Substanz, schon bei Raumtemperatur nicht mehr stabil. Es spaltet merklich Chlorsilan ab. Die NMR-spektroskopischen Befunde sprechen für die Bildung eines 1,3,2,4-Diazadiphosphetidins mit Phosphor der Oxydationszahl III und V. Alle Versuche zur Isolierung dieses Produktes führten jedoch zu polymeren Substanz-Gemischen.

Die Ergebnisse der Umsetzung mit Germaniumterachlorid,unter teilweiser Oxydation des Phosphors, liessen vermuten, daß hier die Grenze zu den Oxydationsreaktionen der Halogenide der IV. Hauptgruppe erreicht war.

Tatsächlich reagiert Zinntetrachlorid mit dem Phospha-(III)-azen glatt zu Zinn-(II)-chlorid und dem Dihalogen-phosphazen.

(22) $R_2N-P=NR + SnCl_4 \longrightarrow R_2N-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{\underset{|}{P}}}}=NR + SnCl_2$; R= $SiMe_3$ 10

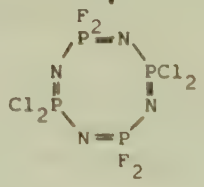
10 konnte bereits früher als Nebenprodukt der Reaktion zwischen Phosphorpentachlorid und Lithium-bis-(trimethylsilyl)amid erhalten werden.[47]

3.3 Reaktionen des Phospha-(III)-azens mit den Elementen der VII. Hauptgruppe

Da die Oxydationsreaktion des Iminophosphins mit Zinntetrachlorid sehr glatt verlief und die entstehenden Stickstoff-funktionellen Amino-imino-phosphorane, wie bereits in eigenen früheren Arbeiten gezeigt werden konnte, Bedeutung für die gezielte Synthese von Phosphazo-Heterocyclen besitzen,[18] lag es nahe, die Direktsynthese über die Halogene zu versuchen.

(23) $R_2N-\underset{\displaystyle F}{\overset{\displaystyle F}{P}}=NR + PCl_5 \longrightarrow PCl_3=N-PF_2=NR + 2\ RCl$

$\downarrow$ − RCl R= $SiMe_3$



Die Reaktion führt zunächst zu einem Diphosphadiazen, das zwar nicht in reiner Form isolierbar ist, jedoch spektroskopisch einwandfrei identifiziert werden konnte. Es zerfällt bereits bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan zum symmetrischen Tetracyclophosphazenring.

Während bei den bekannten Vertretern mit Phosphor der Koordinationszahl 2, den Phosphabenzolen, nur die direkte Addition von Brom bekannt ist,[13)48)] die zudem noch UV-Bestrahlung erfordert, addiert das Phospha-(III)-azen die Halogene bereits bei tiefen Temperaturen quantitativ.

(24) $R_2N-P=NR + X_2 \longrightarrow R_2N-\underset{\displaystyle X}{\overset{\displaystyle X}{P}}=NR$ R= $SiMe_3$

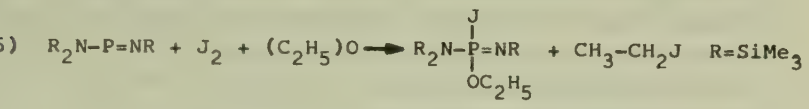
X= F, Cl, Br, J

9, 10, 11, 12

Dabei wird, für X= F, Cl, das Halogen, verdünnt mit der ungefähr zehnfachen Menge N_2, bei −78°C in eine Lösung des Iminophosphins in Fluor-trichlormethan eingelei-

tet. Für X= Br,J wird das Iminophosphin, verdünnt mit symm. Tetrachloräthan, in eine Lösung des Halogens in symm. Tetrachloräthan bei 0°C getropft.

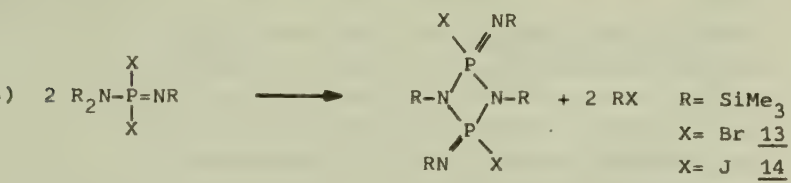
Aufgrund der relativ guten Löslichkeit von Jod in Diäthyläther und der Notwendigkeit ein Lösungsmittel zu wählen, daß mit dem Iminophosphin nicht reagiert, war die Reaktion zuerst in Äther durchgeführt worden. Dabei wurde jedoch überraschenderweise das Produkt der Ätherspaltung gefunden.



(25) $R_2N-P=NR + J_2 + (C_2H_5)O \longrightarrow R_2N-P(J)(OC_2H_5)=NR + CH_3-CH_2J$ R=SiMe$_3$

15

Während sich die Halogenierungsprodukte 9 und 10, mit X= F,Cl, als recht thermolysebeständig erweisen, das Dichlorphosphazen läßt sich noch bei 200°C unzersetzt destillieren, spalten das Dibrom- und das Dijodphosphazen bereits bei 80°C bzw. 30°C, unter quantitativer Bildung der entsprechenden 1,3,2,4-Diazadiphosphetidin-diimide, Halogensilan ab.



(26) 2 $R_2N-P(X)(X)=NR \longrightarrow$ [1,3,2,4-Diazadiphosphetidin-diimid] + 2 RX R= SiMe$_3$; X= Br 13; X= J 14

Die Substanzklasse, der die Verbindungen 13 und 14 angehören, wurde bisher nur,1974,von SCHERER und Mitarbeitern für X= t-Bu und R= Me,Ph beschrieben.[49] Ebenso wie bei diesen Autoren wurde ein cis/trans Isomerengemisch erhalten. Die Annahme, daß sich zuerst nur ein Isomeres bildet, das dann thermisch in die zweite Form umgelagert wird, wird durch die Tatsache gestützt, daß bei der Darstellung der Jodverbindung, die bei sehr viel niedrigerer Temperatur erfolgt, die Substanz zu ungefähr 90 % in der einen Isomeren Form vorliegt, während bei der Bromverbindung nach der Destillation ein Isomerenverhältnis von ungefähr 3:2 gefunden wird.

3.4 Diskussion der spektroskopischen Daten

Die IR-Spektren der Phosphetidine 1,2,6 und 7, sowie die Raman-Spektren von 1 und 6, sind für den Bereich von 1500 bis 400 cm^{-1}, in Tabelle I zusammengefaßt. Das IR-Spektrum von 1 ist, als Beispiel, in Abbildung I wiedergegeben.

Die Zuordnung von drei der vier Ring-Valenzschwingungen ergibt sich zweifelsfrei durch Vergleich der Spektren untereinander und die ergänzenden Raman-Messungen an 1 und 6. Bemerkenswert ist, daß ν_s(BN) oberhalb von ν_{as}(BN) gefunden wird. Die höchste Skelett-Schwingung in den Silicium-Heterocyclen ist ebenfalls symmetrisch, jedoch ist hier eine Unterscheidung zwischen ν(SiN) und ν(PN), aufgrund zu erwartender Kopplungseffekte, nicht mehr sinnvoll.

Die, allen Verbindungen gemeinsame, relativ lagekonstante Absorption um 780 cm^{-1} gehört möglicherweise der noch verbleibenden Gerüstschwingung an.

Von den Element-Halogen-Valenzschwingungen sind ν(BCl) und ν(BBr) nicht eindeutig festzulegen. Gesichert dürfte hingegen die Zuordnung von ν_{as}(SiCl), ν_{as}(SiBr) und ν(PCl) sein, die aufgrund ihrer Lage und der zu beobachtenden Intensitäten, in den, für diese Schwingungen zu erwartenden, Frequenzbereich sinnvoll eingeordnet werden können.[50] In den Bor-Heterocyclen beobachtet man darüber hinaus um 600 cm^{-1} eine starke und scharfe Absorption, die aufgrund ihrer Kontur, sowie der Anwesenheit einer hochfrequenten Satellitenbande, der nicht-ebenen Ring-Deformationsschwingung γ(Cl,Br)$B^{11(10)}N_2$ zugeordnet werden muß.

Die IR-Spektren der Iminophosphorane - Phosphazene - sind, für den Bereich von 1500 bis 400 cm^{-1}, in den Tabellen II und III wiedergegeben.

Allen Spektren gemeinsam sind die relativ lagekonstanten Schwingungen der Trimethylsilylgruppe, deren Zuordnung, anhand von Vergleichsmaterial, als gesichert angesehen werden kann.[51]

Die Phosphazen-Struktur der Verbindungen äußert

sich in einer intensiven und starken IR-Absorption um 1350 cm^{-1}. Der für ν(P=N) zu beobachtende Frequenzgang zeigt die, mit steigender Elektronenakzeptorwirkung zu erwartende, P-N-Bindungsverstärkung. Dieses ist ein Befund, der am Phosphoryl-System für ν(P=O) verschiedentlich zur Abschätzung von Gruppen-Elektronegativitäten herangezogen wurde.[52)53)]

Von den drei geforderten Si-N-Valenzschwingungen, ν_{as}(SiN), ν_{s}(SiN) und ν(SiN), ist erstere, aufgrund ihrer starken IR-Intensität und ihrer Lage um 1000 cm^{-1}, leicht zu identifizieren. ν_{s}(SiN) sollte einer der Absorptionen schwacher bzw. mittlerer Intensität im Bereich zwischen 500 und 600 cm^{-1} angehören. Die, für diese Grundschwingung getroffene, Zuordnung ist jedoch nur für 9 und 10 eindeutig, da für diese Verbindungen auch ein Raman-Spektrum vorliegt. Auf die Schwierigkeiten bei der Zuordnung von ν(SiN), bei der Kopplungen nicht auszuschließen sind, ist verschiedentlich hingewiesen worden.

Gleiches gilt auch für ν(P-N), die nur für 9 und 10, aus dem Polarisationszustand der Raman-Linie, eindeutig zuzuordnen ist.

Die IR-Spektren der Diazadiphosphetidin-diimide 13 und 14 sind in Tabelle IV wiedergegeben.

13 und 14, die, nach NMR-spektroskopischen Befunden, als cis/trans Isomerengemisch vorliegen, zeigen ν(P=N) als starke und breite Absorption mit einer hochfrequenten Schulter bei 1356 cm^{-1}, 13, bzw. 1348 cm^{-1}, 14.

Die beiden Banden hoher Intensität, bei 1006 und 929 cm^{-1} bzw. 999 und 918 cm^{-1}, sind mit Sicherheit auf Schwingungen des Ringgerüstes zurückzuführen.

Die in Tabelle IX aufgeführten NMR-Daten belegen, in Übereinstimmung mit den zugehörigen Schwingungsspektren, den strukturellen Aufbau der synthetisierten Verbindungen 1 bis 17.

Die Verbindungen mit Phosphor der Oxydationszahl III, 1, 2, 6-8, 16 und 17, werden durch ihre ^{31}P-Resonanzsignale um -180 ppm, wie sie für Halogen-Phosphor-Stickstoff-Verbindungen des dreiwertigen Phosphors auch in der Literatur beschrieben werden, eindeutig in der angegebenen Struktur bestätigt.

Sie zeigen eine breite Streuung für die Kopplungen $^4J_{HP}$ und $^2J_{SiP}$ bei der PNSi-Gruppierung. Dieses läßt sich in erster Linie auf die unterschiedliche Hybridisierung des zentralen Stickstoff-Atoms zurückführen. In Übereinstimmung damit ist die Streuung für die $PNSi_2$-Gruppierung weniger stark.

Die ^{1}H- und ^{29}Si-NMR-Spektren der Phosphazene 3 - 5, 9-12 und 15 zeigen die Trimethylsilylimino-Gruppe erwartungsgemäß als Dublett - $^4J_{HP}$ und $^2J_{SiP}$ - und das, bei niedrigeren Feldstärken auftretende, Signal der Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppe, bis auf wenige Ausnahmen, als Singulett. Die, für das Difluorphosphazen 9, nur im Protonenspektrum zu beobachtende Triplett-Struktur der Bis-(trimethylsilyl)amino-Gruppe sollte auf eine H-F -Wechselwirkung über den Raum zurückzuführen sein.

Während sich die Kopplung $^4J_{HP}$ der Trimethylsilyl-Gruppe als weitgehend unempfindlich gegenüber einer Änderung der Substituenten am Phosphor erweist, variiert $^2J_{SiP}$ zwischen 7,8 Hz, für das Dijod -phosphazen und 26,2 Hz, für das Difluor-phosphazen. Die, bei den Dihalogenverbindungen beobachtete, lineare Abhängigkeit von $^2J_{SiP}$ von der Elektronenakzeptor-Wirkung der Substituenten am Phosphor, läßt auf eine gleichartige Hybridisierung am Phosphor - vorausgesetzt, daß der Kontakt-Term den entscheidenden Beitrag für die Wechselwirkung liefert - schließen. Die beobachtete, einfache Gesetzmäßigkeit, für die Abhängigkeit der Kopplung $^2J_{PP}$ in Cyclophosphazenen von der Elektronegativität der Substituenten, wird unter der Voraussetz-

ung konstanter Bindungswinkel erklärt.[54)55)]

Während für Phosphor der KZ 4 die Lage des ^{31}P-Signals im Bereich zwischen -50 und +140 ppm angegeben wird, erhält man für die Dijodverbindung ein ^{31}P-Signal bei +227,8 ppm. Dieser hohe Wert läßt sich auf die Beteiligung tiefliegender, elektronisch angeregter Zustände zurückführen,[56)] eine Möglichkeit, die für die anderen Halogene nicht gegeben ist.

Für das Diazadiphosphetidin 13 beobachtet man im Bereich der am Ring gebundenen Trimethylsilyl-Gruppe zwei sich überlagernde Tripletts, die, in Übereinstimmung mit dem ^{31}P- und dem ^{29}Si-Spektrum, das Vorliegen eines cis-trans Isomerengemisches anzeigen. Ordnet man das bei tieferem Feld erscheinende Triplett versuchsweise der cis-Form zu,[49)57)58)] so stellt dieses Isomere das, unter den gewählten Reaktionsbedingungen, bevorzugt gebildete dar. Bei dem entsprechenden Jod-Derivat, 14, lassen sich lediglich im ^{31}P-Spektrum zwei Resonanzsignale - Intensitätsverhältnis 9:1 - nachweisen, die, in Anlehnung an das ^{31}P-Spektrum von 13, der cis- (70,0 ppm) und der trans- (70,2 ppm) Form zugeordnet werden.

3.5. Experimenteller Teil

1 : 1,3-Ditrimethylsilyl-2,4-dichlor-1,3,2,4-diazaborophosphetidin

16: Bis(trimethylsilyl)amino-dichlorphosphin

In einen 250 ml Zweihalskolben mit zwei Rückflußkühlern (-70°C) werden, unter strengem Feuchtigkeitsausschluß, zur Lösung von 100 mMol Iminophosphin in 100 ml Petroläther 130 mMol Bortrichlorid einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird bei Temperaturen unter -10°C eine Stunde gerührt. Das Lösungsmittel und entstandenes Trimethylchlorsilan werden bei Raumtemperatur im Wasserstrahlpumpenvakuum abgezogen. Die bis 90°C/0,1 Torr flüchtigen Produkte werden vom polymeren Rückstand abdestilliert. Die tiefsiedenden Fraktionen - bis 40°C/0,1 - werden gesammelt und an einer Spaltrohrkolonne bei 1,0 Torr fraktioniert.

Man erhält 7 g 1 (25%: bezogen auf eingesetztes Iminophosphin) mit dem $Sdp._{1,0}$ 41-42°C und 3 g 16 (12%) mit dem $Sdp._{1,0}$ 46-47°C.

$C_6H_{18}BCl_2N_2PSi_2$ MG: 287,07

Ber.: C 25,10 H 6,32 B 3,77 Cl 24,7 N 9,76 P 10,79
Gef.: C 24,85 H 6,27 B 3,93 Cl 24,46 N 9,51 P 10,48

Massenspektrum

m/e 286 M (25%): 271 M $-CH_3$ (100%): 251 M -Cl (12%): 138 $ClPNSiMe_2$ (49%): 118 $ClBNSiMe_2$ (35%): 118 $PNSiMe_3$ (65%): 98 $BNSiMe_3$ (48%) und weitere Bruchstücke

2 : 1,3-Ditrimethylsilyl-2,4-dibrom-1,3,2,4-diazaborophosphetidin

50 mMol Iminophosphin werden unter Inertgas unter Rühren bei 0°C tropfenweise mit 60 mMol BBr_3 versetzt. Es wird 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Trimethylbromsilan wird im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur abgezogen und der Rückstand fraktioniert. Die bei 50-65°C übergehende Fraktion wird über eine Vigreux-Kolonne redestilliert.

Man erhält 13g 2 (70%) mit dem Sdp. 62-63°C/0,1.

$C_6H_{18}BBr_2N_2PSi_2$ MG: 375,97

Ber.: C 19,17 H 4,83 B 2,88 Br 42,51 N 7,45 P 8,24
Gef.: C 19,23 H 5,01 B 2,95 Br 42,37 N 7,41 P 8,11

Massenspektrum:
m/e 374 M (14%); 359 M $-CH_3$ (15%); 295 M -Br (81%); 182 $BrPNSiMe_2$ (21%); 162 $BrBNSiMe_2$ (22%); 118 $PNSiMe_3$ (100%); 98 $BNSiMe_3$ (54%) und weitere Bruchstücke

3 : Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilylimino-chlor-(trichlormethyl)phosphoran

150 ml siedendes CCl_4 werden in einem 250 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter vorgelegt. Die Reaktionslösung wird tropfenweise mit 50 mMol Iminophosphin versetzt. Unumgesetztes CCl_4 wird bei Raumtemperatur im Ringpumpenvakuum - 3 Torr - abgezogen. Der Rückstand wird über eine Vigreux-Kolonne im Ölpumpenvakuum destilliert.

Man erhält 19g 3 (87%) mit dem $Sdp._{0,1}$ 118-120°C.

$C_{10}H_{27}Cl_4N_2PSi_3$ MG: 432,36

Ber.: C 27,78 H 6,29 Cl 32,79 N 6,48 P 7,16
Gef.: C 28,00 H 6,08 Cl 32,73 N 6,57 P 7,27

Massenspektrum:
m/e 430,432,434,436 M (3,4,3,1%): 415,417,419,421,423 M $-CH_3$ (20,25,14,3,1%); 395,397 M -Cl (1,1%): 380,382,384 M -(Cl,Me) (2,2,1%); 313,315 M $-CCl_3$ (14,5%); 226,228 $Me_3SiNPClNHSiMe_2$ (100,34%) und weitere Bruchstücke

4 : Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilylimino-brom-(i-propyl)phosphoran

Äquivalente Mengen - 50 mMol - Iminophosphin und i-Propylbromid werden in einem Quarzkolben mit einer Hg-Hochdrucklampe (Philips SP 500) bei 50°C 2 Stunden bestrahlt. Die Reaktionslösung wird im Ölpumpenvakuum destilliert.

Man erhält 15,5g 4 (77%) mit dem $Sdp._{0,1}$ 82-83°C.

$C_{12}H_{34}BrN_2PSi_3$ MG: 401,53

Ber.: C 35,89 H 8,53 Br 19,89 N 6,98 P 7,71
Gef.: C 36,32 H 8,23 Br 20,00 N 7,12 P 7,65

Massenspektrum:
m/e 400,402 M (17,19%): 385,387 M $-CH_3$ (93,100%): 357, 359 M $-CHMe_2$ (2,2%); 327,329 M $-SiMe_3$ (11,11%): 312 M -Br (49%): 313,315 M $-NSiMe_3$ (2,2%): 306 M -(Br,Me) (2%) und weitere Bruchstücke

^{1}H-NMR:
δ_{CCH_3} -1,12, -1,23 ppm; δ_{CH} -2,23 ppm; $^3J_{HH}$ 6,9 Hz; $^2J_{HP}$ 11,0 Hz; $^3J_{HP}$ 21,6, 26,4 Hz

5 : Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilylimino-jod (äthyl)phosphoran

50 mMol Iminophosphin werden bei Raumtemperatur unter Rühren tropfenweise mit 50 mMol Äthyljodid versetzt. Das Rohprodukt wird noch 1 Stunde nachgerührt und anschließend im Ölpumpenvakuum destilliert.

Man erhält 20g 5 (90%) mit dem Sdp.$_{0,1}$ 86°C.

$C_{11}H_{32}JN_2PSi_3$ MG: 434,51

Ber.: C 30,41 H 7,42 J 29,21 N 6,45 P 7,13
Gef.: C 30,16 H 7,29 J 28,62 N 6,50 P 7,00

Massenspektrum:
m/e 434 M (1%): 419 M $-CH_3$ (46%): 405 M $-C_2H_5$ (1%): 307 M -J (100%) und weitere Bruchstücke

^{1}H-NMR:
δ_{CCH_3} -1,05 ppm; δ_{CH_2} -2,47 ppm: $^3J_{HH}$ 7,6 Hz; $^2J_{HP}$ 12,9 Hz: $^3J_{HP}$ 24,6 Hz

6 : 2,2,4-Trichlor-1,3-ditrimethylsilyl-1,3,2,4-diaza-silaposphetidin und

7 : 2,2,4-Tribrom -1,3-ditrimethylsilyl-1,3,2,4-diaza-silaphosphetidin

50 mMol Phosphinimin werden in einem 50 ml Kolben mit Rückflußkühler mit der äquimolaren Menge $SiCl_4$ bzw. $SiBr_4$ 20 Stunden unter Rühren,bei einer Badtemperatur von 80°C,erhitzt. Das entstandene Trimethylsilylhalogenid wird bei Raumtemperatur und Ringpumpenvakuum abgezogen. Der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum destilliert.

Man erhält 7 g 6 (41%) mit dem $Sdp._{0,2}$ 53-55°C bzw. 15 g 7 (63%) mit dem $Sdp._{0,1}$ 82-83°C.

6

$C_9H_{27}Cl_3N_2PSi_3$ MG: 339,81

Ber.: C 21,20 H 5,33 Cl 31,29 N 8,24 P 9,11
Gef.: C 21,85 H 5,39 Cl 28,28 N 7,65 P 8,61
Molekulargewicht - kryoskopisch in C_6H_6 - : 328

Massenspektrum:

m/e 338,340,342,344 M (24%,25%,9%,1%); 323,325,327, 329 M $-CH_3$ (96%,100%,43%,6%); 303,305,307 M -Cl (85%, 77%,17%) 278,280,282,284 M $-4CH_3$ (11%,12%,4%,1%) und weitere Bruchstücke

7

$C_9H_{27}Br_3N_2PSi_3$ MG: 473,18

Ber.: C 15,23 H 3,83 Br 50,66 N 5,92 P 6,55
Gef.: C 14,81 H 3,67 Br 48,03 N 5,90 P 6,30
Molekulargewicht - kryoskopisch in C_6H_6 - : 459

Massenspektrum:

m/e 470,472,474,476 M (0,2%;0,6%:0,6%:0,2%); 457,459, 461 M $-CH_3$ (1%,3%,3%,1%); 410,412,414,416 M $-4CH_3$ (3%,10%,10%,4%); 391,393,395 M -Br (49%,100%,57%) und weitere Bruchstücke

8 : Bis(trimetylsilyl)amino-trimethylsilyl(trichlor-germanyl)aminochlorphosphin

50 mMol Iminophosphin werden bei 0°C tropfenweise mit der äquimolaren Menge $GeCl_4$ versetzt. Die Reaktionslösung wird unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht und 1 Stunde auf dieser Temperatur gehalten. Die Umsetzung verläuft quantitativ. Eine Destillation ist aufgrund der leichten Zersetzbarkeit der Substanz nicht möglich.

$C_9H_{27}Cl_4GeN_2PSi_3$ MG: 492,94

Ber.: C 21,93 H 5,52 Cl 28,77 N 5,68 P 6,28
Gef.: C 21,65 H 5,64 Cl 26,85 N 6,02 P 6,07

Die Verbindung ergibt kein reproduzierbares Massenspektrum

9 : Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilylimino-difluorphosphoran

In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr werden 50 mMol Iminophosphin in 30 ml $CFCl_3$ gelöst. Bei -76°C wird unter Rühren ein N_2-F_2 Gasgemisch - Volumenverhältnis 10:1 - mit einer Gasmenge von circa 150 ml/min durch die Lösung geleitet. Die Reaktion wird ^{1}H-NMR-spektroskopisch überwacht und bei quantitativem Umsatz abgebrochen. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum abgezogen. Der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum fraktioniert destilliert.

Man erhält 13,8 g 9 (87%) mit dem Sdp.$_{10}$ 74-75°C.

$C_9H_{27}F_2N_2PSi_3$ MG: 316,54

Ber.: C 34,15 H 8,59 F 12,00 N 8,85 P 9,79
Gef.: C 34,07 H 8,71 F 11,70 N 8,68 P 9,85

Massenspektrum:

m/e 316 M (6%): 301 M $-CH_3$ (100%): 286 M $-2CH_3$ (1%): 229 $Me_3SiNPF_2NHSiMe_3$ ( ) und weitere Bruchstücke

10: Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyimino-dichlor-phosphoran

a) aus Iminophosphin und $SnCl_4$

Zu 50 mMol Iminophosphin werden unter Rühren und Kühlung auf 0°C die äquimolare Menge $SnCl_4$, gelöst in 50 ml Petroläther, zugetropft. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht. Das Lösungsmittel wird im Ringpumpenvakuum bei Raumtemperatur abgezogen. Der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum destilliert.

Man erhält 11 g 10 (62%) mit dem Sdp.$_{0,1}$ 84-85°C.

b) aus Iminophosphin und Cl_2

Die Versuchsdurchführung erfolgt entsprechend der Darstellung von 9.

Man erhält 16g 10 (92%).

$C_9H_{27}Cl_2N_2PSi_3$ MG: 349,45

Ber.:	C 30,93	H 7,79	Cl 20,29	N 8,02	P 8,86
Gef.:	C 31,26	H 7,67	Cl 19,22	N 7,89	P 8,88

Massenspektrum:

m/e 348,350 M (6%,4%); 333,335,337 M -CH_3 (100%,75%,18%) 261,263,265 $Me_3SiNPCl_2NHSiMe_2$ (35%,24%,4%) und weitere Bruchstücke

11: Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilylimino-dibrom-phosphoran und
12: Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilylimino-dijod-phosphoran

Zu 50 mMol Halogen, gelöst in 150 ml symm.$C_2H_2Cl_4$, läßt man unter Kühlung - Eis-Kochsalz-Mischung - und kräftigem Rühren langsam die äquimolare Menge Iminophosphin, gelöst in 50 ml symm. $C_2H_2Cl_4$, zutropfen. Der Endpunkt der Reaktion ist an der fast vollständigen Ent-

färbung der Reaktionslösung erkennbar. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur abgezogen. Die Umsetzung verläuft quantitativ. 11 bzw. 12 bleiben als leicht bzw. hoch viskoses Öl zurück. Eine Destillation ist,aufgrund der, bei 11 oberhalb 80°C und bei 12 oberhalb 30°C beginnenden, Halogensilan-Abspaltung, nicht möglich.

11

$C_9H_{27}Br_2N_2PSi_3$ MG: 438,35

Ber.: C 24,66 H 6,21 Br 36,46 N 6,39 P 7,06
Gef.: C 24,94 H 6,15 Br 34,91 N 6,06 P 7,34

12

$C_9H_{27}J_2N_2PSi_3$ MG: 532,35

Ber.: C 20,31 H 5,11 J 47,68 N 5,26 P 5,82
Gef.: C 20,46 H 5,15 J 44,95 N 5,53 P 5,95

Die Massenspektren von 11 und 12 zeigen im wesentlichen die Fragmentation der Thermolyseprodukte 13 und 14

13: 1,3-Ditrimethylsilyl-2,4-dibrom-1,3,2,4-diazadiphosphetidin-ditrimethylsilylimid und
14: 1,3-Ditrimethylsilyl-2,4- dijod-1,3,2,4-diazadiphosphetidin-ditrimethylsilylimid

30 mMol 11 werden bei 120-130°C und 0,5 Torr 10 Minuten thermisch belastet; entstehendes Halogensilan wird kontinuierlich abgesaugt. Das Rohprodukt wird im Ölpumpenvakuum destilliert.

Man erhält 7,2 g 13 (87%), in der Vorlage kristallisierendes, farbloses Destillat mit dem Sdp.$_{0,1}$ 146-148°C: Isomerengemisch, cis:trans wie 3:2.

Unter sonst gleichen Bedingungen erhält man aus 12, durch Sublimation bei 60°C/0,1 Torr, 7,9 g 14 (79%), einen hellgelben, kristallinen Festkörper, Smp.118-121°C (Zers.); Isomerengemisch, cis:trans größer 9:1.

13

$C_{12}H_{36}Br_2N_4P_2Si_4$ MG: 570,52

Ber.: C 25,26 H 6,36 Br 28,01 N 5,26 P 10,86
Gef.: C 25,34 H 6,51 Br 27,78 N 5,02 P 10,85

Massenspektrum:

m/e 568,570,572 M (5%,9%,6%); 553,555,557 M $-CH_3$ (47%,100%,61%); 489,491 M -Br (5%,5%); 474,476 M -(Br,Me) (2%,3%); 466,468,470 M $-(NSiMe_3,Me)$ (4%,9%, 5%); 402,404 M $-(NSiMe_3,Br)$ (32%,35%) und weitere Bruchstücke

14

$C_{12}H_{36}J_2N_4P_2Si_4$ MG: 664,52

Ber.: C 21,69 H 5,46 J 38,19 N 8,43 P 9,32
Gef.: C 21,55 H 5,62 J 37,85 N 8,29 P 9,20

Massenspektrum:

m/e 664 M (0,5%); 649 M $-CH_3$ (13%); 537 M -J (100%); 450 M $-(NSiMe_3,J)$ (4%); 410 M -2J (28%); 395 M -(2J, CH_3) (28%) und weitere Bruchstücke

15: Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilylimino-jod-(äthoxy)phosphoran

50 mMol Jod werden in einem 250 ml Kolben in 180 ml Diäthyläther gelöst. Zu der Lösung werden bei Raumtemperatur 50 mMol Iminophosphin zugetropft. Der Endpunkt der Reaktion läßt sich an der fast vollständigen Entfärbung der Lösung erkennen. Der überschüssige Diäthyläther und entstandenes Äthyljodid werden im Ringpumpenvakuum abgezogen. Der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum destilliert.

Man erhält 18 g 15 (80%) mit dem Sdp.$_{0,1}$ 89-90°C.

$C_{11}H_{32}JN_2OPSi_3$ MG: 450,50

Ber.: C 29,33 H 7,16 J 28,17 N 6,22 P 6,88
Gef.: C 29,01 H 6,98 J 27,73 N 6,08 P 6,65

Massenspektrum:

^{1}H-NMR:

δ_{CCH_3} -1,26 ppm; δ_{CH_2} -3,83 ppm; $^3J_{HH}$ 7,2 Hz; $^4J_{HP}$ 0,76 Hz
$^3J_{HP}$ 7 Hz

16: Bis(trimethylsilyl)amino-dichlorphosphin

Nebenprodukt der Umsetzung von BCl_3 mit dem Iminophosphin.

Man erhält 3 g 16 (12%) mit dem Sdp.$_{1,0}$ 46-47°C.

$C_6H_{18}Cl_2NPSi_2$ MG: 262,26

Ber.: C 27,48 H 6,92 Cl 27,04 N 5,34 P 11,81
Gef.: C 27,16 H 7,01 Cl 26,85 N 5,20 P 11,32

Ein reproduzierbares Massenspektrum konnte aufgrund der extremen Empfindlichkeit der Substanz nicht erhalten werden.

4. Versuch zur Darstellung einer linearen P-C-Verbindung mit Phosphor der KZ 2

Da sich die in unserem Arbeitskreis synthetisierten Phospha-(III)-azene als relativ stabile Substanzen erwiesen, lag es nahe, die Darstellung ähnlicher Substanzen mit Phosphor-Kohlenstoff-Bindung zu versuchen.

(1) $R_2N-P=NR$ $\qquad$ $R-P=NR$

Derartige Verbindungen konnten bis vor kurzem nur als Teil eines Ring-Systems, mit π -Elektronen Delokalisation über den Ring, isoliert werden.[13] Im Verlauf der Fertigstellung dieser Arbeit, 1975, berichtete jedoch BECKER[59] über die erfolgreiche Synthese von Organo-Phosphorverbindungen, mit Phosphor der KZ 2.

(2) $R-P(SiMe_3)_2 + R^{\bullet}C(=O)X \xrightarrow{0^{\circ}C} R-P(SiMe_3)-C(=O)-R^{\bullet} + X-SiMe_3$

$R-P(SiMe_3)-C(=O)-R^{\bullet} \xrightarrow{0^{\circ}C} R-P=C(R^{\bullet})-O-SiMe_3$

R= Alkyl, Aryl
$R^{\bullet}$= t-Bu

4.1 Zur Reaktion des Phenyl-dichlorphosphins mit Lithium-amid

Aufgrund der guten Erfahrungen mit Spaltungsreaktionen der Stickstoff-Silicium-Bindung zur Synthese von P=N-Doppelbindungen, wurde die Reaktion von Phenyldichlorphosphin mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid als möglicher Darstellungsweg für Organo-Phospha-(III)--azene untersucht.

(3) $PhPCl_2 + Li-N(SiMe_3)(SiMe_3) \longrightarrow Ph-P(Cl)-N(SiMe_3)(SiMe_3)$ $\qquad$ 17

$Ph-P(Cl)-N(SiMe_3)(SiMe_3) \xrightarrow{300^{\circ}C} [Ph-P=NSiMe_3]$

Da weder durch Destillation über eine Kolonne bei Temperaturen bis 200°C, noch durch Zugabe von Aluminiumtrichlorid als Katalysator, eine Abspaltung von Trimethylchlorsilan erreicht werden konnte, wurde [17] bei einem Druck von ungefähr 100 Torr durch ein,auf über 350°C erhitztes,Verdampferrohr von 50 cm Länge geleitet. Unter diesen Bedingungen läßt sich zwar die teilweise Abspaltung von Trimethylchlorsilan erzwingen, jedoch wird, neben polymeren Produkten, der Hauptteil des eingesetzten Bis(trimethylsilyl)amino-chlor(phenyl)-phosphins unzersetzt zurückgewonnen.

Wahrscheinlich ist die sterische Behinderung der Trimethylsilyl-Gruppen,durch die beiden anderen Substituenten, im Gegensatz zu dem Di-bis(trimethylsilyl)amino-chlorphosphin, noch nicht groß genug, um die Halogensilan-Abspaltung zu favorisieren.

Damit im Einklang steht die Beobachtung, daß die Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppe im ^{1}H-NMR-Spektrum nur 1 Dublett, als Folge der Kopplung $^{4}J_{HP}$, zeigt, ein Beweis für die freie Drehbarkeit dieser Gruppe um die P-N-Bindung.

Eine Diskussion der spektroskopischen Daten wird im Zusammenhang mit ähnlichen Verbindungen des Phosphor-(III) und Arsen-(III) vorgenommen.

4.2. Experimenteller Teil

Zu 4,5 Mol - 1440 g 20%-ige Lösung in n-Hexan - n-Butyl-Lithium, vorgelegt in einem 4l Einhalskolben mit Claisen-Aufsatz mit Rückflußkühler und Tropftrichter, werden 4,5 Mol - 725g - Hexamethyldisilazan so zugetropft, daß das Hexan stark siedet. Anschließend wird noch etwa 1-2 Stunden unter kräftigem Rühren am Rückfluß erhitzt, um die Metallierung zu beenden und restliches Butan zu vertreiben. Nach Abkühlen der Lösung auf 0°C werden langsam 4,5 Mol - 753g - Phenyldichlorphosphin so zugetropft, daß die Lösung eine Temperatur um 0°C behält. Die Reaktionslösung wird langsam unter weiterem Rühren auf Raumtemperatur gebracht. Am Rotationsverdampfer werden zuerst Lösungsmittel und Trimethylchlorsilan im Ringpumpenvakuum

abgezogen und anschließend der Rückstand bei Badtemperaturen von 130-160°C im Ölpumpenvakuum schnell abdestilliert. Es werden 1040g Rohprodukt erhalten.

Redestillation ergibt 875g 17 (64% Ausbeute, bezogen auf eingesetztes $PhPCl_2$) mit dem Sdp.$_{0,1}$ 102-104°C.

$C_{12}H_{23}ClNPSi_2$ MG: 303,92

Ber.: C 47,42 H 7,63 Cl 11,67 N 4,61 P 10,19
Gef.: C 47,69 H 7,71 Cl 11,34 N 4,73 P 9,80

Massenspektrum:

m/e 303,305 M (62%,27%); 288,290 M $-CH_3$ (57%,24%); 268 M -Cl (24%); 212,214 M $-C_7H_7$ (100%,42%); 195 M $-(Cl,SiMe_3)$ (12%); 180 M $-(Cl,SiMe_3,Me)$ (72%) und weitere Bruchstücke

^{1}H-NMR:

δ_{Ph} 7,8 ppm

5. Versuche zur Darstellung eines Arsa-(III)-azens

Im Rahmen der Untersuchungen über das Reaktionsverhalten der Phospha-(III)-azene galt es zu überprüfen, ob sich dort gemachte Erfahrungen auf das Arsen-System übertragen lassen. Diese Fragestellung hat in den letzten Jahren zunehmendes Interesse gefunden. Eine der Voraussetzungen war allerdings die Synthese von Arsa-(III)-azenen, einer bislang unbekannten Verbindungsklasse.

Während die Phosphor-Stickstoff-Chemie schon lange Gegenstand intensiver Forschung ist, hat erst in der letzten Zeit KOBER durch systematische Untersuchungen begonnen, entsprechende Ergebnisse auf dem Gebiet der Arsen-Chemie zu erarbeiten.[60)-74)] Dies ist um so erstaunlicher, als bereits MICHAELIS 1896 die erste Umsetzung eines Arsentrihalogenids mit einem sekundären Amin beschreibt.[75)]

In den folgenden fast 60 Jahren wurden keine Untersuchungen über die Umsetzung reiner Arsen-Halogenide mit Aminen durchgeführt. Allerdings beschreiben 1947 BANKS et al. die Darstellung eines Arsa-(III)-azens nach Gleichung (1).[76)]

(1) $Cl_2AsC_2H_5 + H_2NC_2H_5 \longrightarrow$ "H_5C_2-As=NC_2H_5" Sdp.: 165-175°C/3,5 Torr

Der, von den Autoren gefundene, Analysenwert für As stimmt mit dem, für die angegebene Formel, berechneten Wert überein; ebenso aber natürlich auch für Oligomere. Da weder Molekulargewichtsbestimmung noch andere spektroskopische Befunde angegeben sind, liegt, in Übereinstimmung mit dem Siedepunkt, die Annahme einer oligomeren Form nahe. Die Autoren kommen auch in keiner Ihrer Arbeiten auf dieses Ergebnis zurück.

Erst 1955 erscheint wieder eine Arbeit, von KAMAI und KHISAMOVA, über die Umsetzung von Arsen-trichlorid

mit sekundären Aminen.[77] Die Autoren können dabei, je nach Molverhälnis, alle drei Substitutionsprodukte isolieren.

(2) $AsCl_3 + 2\ HN(CH_3)_2 \longrightarrow Cl_2AsN(CH_3)_2 + (CH_3)_2NH_2Cl$

(3) $AsCl_3 + 4\ HN(CH_3)_2 \longrightarrow ClAs(N(CH_3)_2)_2 + 2\ (CH_3)_2NH_2Cl$

(4) $AsCl_3 + 6\ HN(CH_3)_2 \longrightarrow As(N(CH_3)_2)_3 + 3\ (CH_3)_2NH_2Cl$

In der Folgezeit berichten OLAH und OSSWALD über die Umsetzung von Arsen-trichlorid und -fluorid mit primären und sekundären Aminen.[78-79] Sie erhalten dabei unter anderem oligomere Imino-halogen Arsine.

(5) $AsX_3 + 2\ HNR_2 \longrightarrow X_2AsNR_2 + R_2NH_2X$

(6) $AsX_3 + 2\ H_2NR \longrightarrow X_2AsN(H)R + RNH_3X$

$X_2AsN(H)R \xrightarrow{-\ HCl} (X\text{-}As{=}NR)_n$

X= F, Cl
R= Ät, i-Pr, t-Bu
n= 4, 3, 2

Dabei sinkt, wie auch von NÖTH und Mitarbeitern bei ähnlichen Umsetzungen beschrieben, der Polymerisationsgrad mit wachsendem Raumbedarf der Substituenten am Arsen und am Stickstoff.[80] Alle Versuche ein monomeres Arsa-(III)-azen zu isolieren blieben jedoch bisher erfolglos.

Da in unserem Arbeitskreis[8] und später auch in dem von SCHERER,[14] Versuche zur Darstellung von Phospha-(III)-azenen, über die Reaktion von Phosphortrihalogeniden mit silylierten Amiden, erfolgreich waren, lag es nahe, diesen Syntheseweg auch für die entsprechenden Arsen-Verbindungen zu versuchen.

(7) $PF_3 + LiNR_2 \longrightarrow F_2PNR_2 + LiF$

(8) $F_2PNR_2 + LiN(R^{\bullet})SiMe_3 \longrightarrow \left[FP(NR_2)N(R^{\bullet})SiMe_3\right] + LiF$

(9) $\left[FP\begin{matrix}NR_2\\N(R^\bullet)SiMe_3\end{matrix}\right] \longrightarrow R^\bullet N{=}P{-}NR_2 + Me_3SiF$

(a) R=$SiMe_3$ $R^\bullet$=$SiMe_3$

(b) R= i-Pr, i-Bu, t-Bu, $SiMe_3$ $R^\bullet$= t-Bu

(10) $PX_3 + 2LiN(R^\bullet)SiMe_3 \longrightarrow R^\bullet N{=}P{-}N(R^\bullet)SiMe_3 + 2\ LiX + Me_3Si$

X= Cl,Br $R^\bullet$= t-Bu, $SiMe_3$

Dabei kann die Zwischenstufe des Disubstitutionsproduktes für die Fluor-phosphine nicht nachgewiesen werden.[8)] Die entsprechenden Chlor- und Brom-Verbindungen lassen sich spektroskopisch vermessen, spalten jedoch auch bei Raumtemperatur schon Halogen-silan,unter Bildung der Phospha-(III)-azene, ab.[14)]

Untersuchungen über die Reaktion von Arsen-Verbindungen mit silylierten Aminen oder Amiden sind bisher in der Literatur nur vereinzelt beschrieben.

Die erste Umsetzung beschreibt 1961 BECKE-GOEHRING mit der Reaktion zwischen Arsentrichlorid und Hexamethyldisilazan.[81)]

(11) $AsCl_3 + HN(SiMe_3)_2 \longrightarrow Cl_2AsN\begin{matrix}H\\SiMe_3\end{matrix} + Me_3SiCl$

Ihre Charakterisierung des Produktes als " feinkristalline, farblose Substanz, die bis 310°C ohne Zersetzung und ohne zu schmelzen erhitzt werden kann", läßt allerdings, wenn man mit bekannten oder in dieser Arbeit beschriebenen Arsen-Halogen-Stickstoff-Verbindungen vergleicht, Zweifel an der Richtigkeit der angegebenen Zusammensetzung aufkommen, zumal,außer der Element-Analyse, keine Untersuchungen vorgenommen wurden. Das erste, auch spektroskopisch gesicherte silylierte Amino-arsin synthetisierten 1964 SCHERER und SCHMIDT.[82)]

(12) $(CH_3)_2AsCl + NaN(SiMe_3)_2 \longrightarrow (CH_3)_2AsN(SiMe_3)_2 + NaCl$

Die leichte Spaltbarkeit der Silicium-Stickstoff -Bindung nutzten jedoch erst ABEL und ARMITAGE zur Synthese von Amino-arsinen. Die einzige ausführlichere Arbeit erschien 1972 von SCHMUTZLER und Mitarbeitern über Spaltungsreaktionen von Element-Silicium-Bindungen mit Arsen-trifluorid.[83] Als Reaktionsprodukte konnten sie aber lediglich die Dialkylamino-difluor-arsine und bicyclische Verbindungen bekannten Typus erhalten.

5.1. Umsetzungen von Arsentrihalogeniden mit Amiden

Die eigenen Untersuchungen am System Arsen-halogenid/Amin hatten die Synthese von Arsa-(III)-azenen zum Ziel. Auf Grund der schon bei sehr tiefen Temperaturen einsetzenden Trimethyl-fluor-silan-Abspaltung, Gleichung (9a), in entsprechenden Phospa-(III)-azen-Synthesen, wurde von der Umsetzung von Arsen-trifluorid mit silyliertem Lithium-amid ausgegangen.

(13) $AsF_3 + LiN(R,SiMe_3) \longrightarrow F_2AsN(R,SiMe_3) + LiF$

I : R= $SiMe_3$

II: R= t-Bu

Die Verbindungen I und II sind extrem hydrolyseempfindliche Substanzen. Während I schon bei der Destillation im Ölpumpenvakuum Trimethyl-fluor-silan abspaltet, ist II thermisch stabil.

Die (13) entsprechende Umsetzung im Molverhältnis 1:2 ergibt die, in der Phosphorchemie,bei entsprechenden Substituenten, nicht nachweisbaren, Diamino-fluor-arsine, als wasserklare, im Ölpumpenvakuum unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten.

(14) $AsF_3 + 2\ LiN(R,SiMe_3) \longrightarrow FAs\langle^{N(R,SiMe_3)}_{N(R,SiMe_3)} + LiF$

III: R= $SiMe_3$

IV: R= t-Bu

Bei III und IV handelt es sich um eine in der Literatur bisher nicht beschriebene Verbindungsklasse. Alle Versuche, zuletzt von KOBER, 1973, in den Dialkylamino-difluor-arsinen ein zweites Fluoratom durch eine Amino-Gruppe zu substituieren, sind mißlungen.[61]

Die vorsichtige Thermolyse der Verbindung III, bei 150°C, unter schrittweiser Kontrolle durch Protonen-Kernresonanz-Messungen, ergab eine gleichmäßige Abspaltung von Trimethyl-fluor-silan und die Bildung eines Arsen-Stickstoff-Vierrings, einem kristallinen, weißen Festkörper, der bei 208°C schmilzt.

(14) $FAs[N(SiMe_3)_2]_2 \longrightarrow [Me_3SiN{=}As{-}N(SiMe_3)_2] + Me_3SiF$ (V)

(15) 2 V $\longrightarrow$ $Me_3Si{-}N(As[N(SiMe_3)_2])_2N{-}SiMe_3$ VI

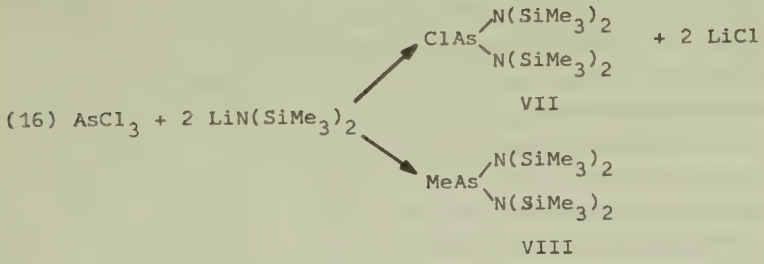
Arsen-Stickstoff-Heterocyclen dieses Typus sind seit langem in der Literatur beschrieben. Sie wurden durch Kondensation von Dialkylamino-dialkyl-arsinen, Transaminierung von Diamino-alkyl-arsinen mit primären Aminen und durch Umsetzung von Arsentrihalogeniden mit primären Aminen erhalten.[84]

Die Thermolyse der Verbindung IV verläuft hingegen unkontrolliert und ergibt ein Produktgemisch, das sich nicht in die einzelnen Komponenten auftrennen läßt. Die Abspaltung von Trimethyl-fluor-silan beginnt erst oberhalb von 220°C und auch mehrstündiges erhitzen auf 240°C ergibt keine vollständige Reaktion.

Die größere thermische Stabilität der Verbindung IV steht im Gegensatz zur, gegenüber III verstärkten,

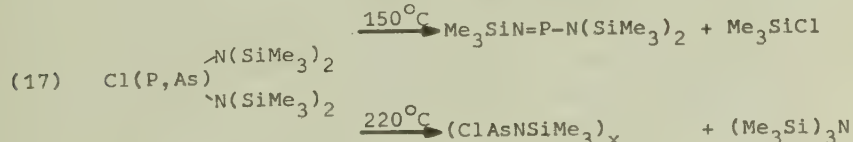
sterischen Beeinflussung der Alkyl-Gruppen, die eine Trimethyl-fluor-silan-Abspaltung bei niedrigerer Temperatur erwarten lassen sollte. Diese Beobachtung deutet auf eine verstärkte $d_\pi - p_\pi$ -Wechselwirkung zwischen Silicium und Stickstoff in N(t-Bu, $SiMe_3$)-Gruppen gegenüber $N(SiMe_3)_2$-Gruppen hin.

Als weiterer Synthese-Weg zur Darstellung von Arsa-(III)-azenen wurde eine Umsetzung entsprechend Gleichung (10) versucht.Dieses ist eine, in der Phosphor--Chemie glatt verlaufende, Ein-Topf-Reaktion. Bei der Aufarbeitung der Reaktionslösung und Trennung über eine Spaltrohr-Kolonne erhält man jedoch das entsprechende Diamino-chlor-arsin, VII, sowie ein Diamino-methyl-arsin, VIII, als unzersetzt destillierbare, wasserklare Flüssigkeiten.



- Die Bildung der Methyl-Verbindung in diesem Reaktionsschritt konnte nicht geklärt werden. -

Während das disubstituierte Phosphor-Produkt bereits unter diesen Versuchsbedingungen Trimethyl-chlorsilan abspaltet, ist die Arsenverbindung VII bis 220°C thermisch stabil. Bei höheren Temperaturen erfolgt Spaltung der As-N-Bindung unter Bildung von Tris-trimethylsilyl-amin, sowie polymerer Produkte.



Die Stabilität der Diamino-halogen-arsine und das bisher vergebliche Bemühen einen spektroskopischen Hinweis auf die Bildung von Arsa-(III)-azenen zu finden, läßt sich wahrscheinlich in erster Linie auf sterische Gründe zurückführen. So verringert der größere As-N -Bindungsabstand - im Vergleich mit der P-N -Bindung - die räumliche Beeinflussung der Trimethylsilyl- und t-Butyl-Gruppen und erlaubt damit die Bildung der Diamino-halogen-arsine. Ebenso wird dadurch die Bildung der Dimeren leichter möglich, die bei den Phospha-(III)-azenen,durch die dichtere Raumerfüllung der Substituenten, stärker eingeschränkt wird.

Neben diesen rein sterischen Gründen spielen sicherlich auch elektronische Einflüsse eine Rolle. In den Amino-arsinen sind, ebenso wie in den Amino-phosphinen, zwei nachbarständige basische Zentren vorhanden. Während jedoch in den Amino-phosphinen der Phosphor das basische Zentrum ist, was auf das Vorliegen einer $d_\pi - p_\pi$ -Bindung zwischen Phosphor und Stickstoff zurückgeführt wird, zeigen die Ergebnisse einer Arbeit von TZSCHACH und LANGE an Dialkylamino-dialkyl-arsinen,[85] daß in diesen Verbindungen das Stickstoff-Atom als basisches Zentrum fungiert. Dieser Unterschied wird auf den größeren Atomabstand der As-N -Bindung zurückgeführt, da er die, zur Ausbildung einer Pi-Bindung notwendigen, Überlappungsmöglichkeiten der p- und d-Orbitale einschränkt. Außerdem sollte die Ausbildung von Mehrfachbindungen, nach GOUBEAU,[86] auf Grund der Arsen-Stickstoff-Elektronegativitätssumme nur noch sehr untergeordnet möglich sein.

5.2. Diskussion der spektroskopischen Daten

Die IR-Spektren der beschriebenen Arsine sind zwar relativ komplex, lassen aber, aufgrund eines Vergleiches untereinander, einige Gesetzmäßigkeiten erkennen. Um diese, mit dem Ziel einer richtigen Zuordnung der beobachteten Absorptionen, zu erarbeiten, soll zuerst eine relativ einfach gebaute Verbindung betrachtet werden. Hierfür bietet sich die Verbindung I, das Bis(trimethylsilyl)amino-difluorarsin, an.

Leider war von dieser Verbindung, aufgrund der leichten Zersetzlichkeit, kein brauchbares Raman-Spektrum, das die Zuordnung wesentlich erleichtert hätte, zu erhalten. Um diesen Verlust an Information auszugleichen, wird das IR-Spektrum des Bis(trimethylsilyl)amino-dichlorphosphins und die IR- und Raman-Spektren des Bis-(trimethylsilyl)amino-difluorphosphins, beides im Aufbau ähnliche Verbindungen, zum Vergleich herangezogen -Tabelle VIII - .

Die inneren Schwingungen der Trimethylsilylgruppe sind, da das Silicium-Atom eine Kopplungsbarriere bildet, in dem betrachteten Frequenzbereich, nahezu lagekonstant. Sie werden, unter Heranziehung des von BÜRGER zusammengestellten Vergleichsmaterials, zugeordnet.[51)]

Von den verbleibenden Valenzschwingungen des $X_2(P,As)NSi_2$-Gerüstes wird $\nu_{as}(SiN)$ bei den Phosphorverbindungen um 960-970 cm^{-1} beobachtet. Im Arsenderivat tritt diese Bande um circa 80 Wellenzahlen erniedrigt auf. Im Raman-Spektrum des Difluorphosphins ist diese Grundschwingung polarisierbar. Diese Tatsache läßt sich durch die pyramidale Koordination des Phosphors und das Vorliegen einer gauche-Konfiguration des F_2PNSi_2-Skeletts erklären. Bei dem Dichlorphosphin und dem Difluorarsin sollte eine entsprechende Orientierung vorliegen. Da jedoch von diesen Verbindungen keine Raman-Spektren zu erhalten waren, können zwei weitere mögliche Konfigurationen mit C_s-Symmetrie nicht ausgeschlossen werden. In der einen stehen die Ebenen der PCl_2- (AsF_2-) und der

NSi_2-Gruppe senkrecht zueinander, in der anderen bildet die Winkelhalbierende der trans-ständigen Gruppe mit der P-N- (As-N-)Achse eine Ebene.

Im Bereich der beiden symmetrischen Rocking--Schwingungen der Trimethylsilyl-Gruppe beobachtet man bei den Phosphorverbindungen eine weitere Absorption, die ν(P-N) zugeordnet werden muß.[87]

Die Halogen-Phosphor-Valenzschwingung ist aufgrund ihrer Lage und hohen Intensität leicht und eindeutig zu identifizieren. ν(AsF) muß den beiden niederfrequenten starken Absorptionen im Bereich der Si-C-Schwingungen zugeordnet werden. Hier, um 600 cm^{-1}, sollte auch ν(AsN) liegen.[74]

Die Zuordnung der inneren Schwingungen der t-Butylgruppe der Verbindungen II und IV - Tabelle VI - erfolgte in Anlehnung an bekannte Verbindungen mit dem Gerüst $C(CH_3)_3$.[88]

ν(NC) ist hierfür um 1200 cm^{-1} zu erwarten und sollte den Absorptionen bei 1218 cm^{-1}, II, und 1211 cm^{-1}, IV, zuzuordnen sein. Eine Kopplung mit den ebenfalls in diesem Bereich zu erwartenden CC_3-Skelett-Schwingungen ist jedoch nicht auszuschließen.

Das Difluorarsin II zeigt um 600 cm^{-1} zwei intensive Absorptionen, während für IV nur eine Bande hoher Intensität bei 590 cm^{-1} zu beobachten ist. Aufgrund entsprechender Befunde an den persilylierten Verbindungen I und III werden diese Banden den As-F-Valenzschwingungen zugeordnet. Wie erwähnt sollte jedoch auch ν(AsN) in diesem Bereich zu erwarten sein.

Bei den Bis(trimethylsilyl)amino-arsinen III und VI bis VIII - Tabelle VII - können von den bis 400 cm^{-1} zu erwartenden Valenzschwingungen, neben den charakteristischen und relativ lagekonstanten inneren Schwingungen der $Si(CH_3)_3$-Gruppe, nur ν_{as}(SiN) um 900 cm^{-1} und ν(AsF) in III zweifelsfrei zugeordnet werden.

Die Kernresonanzdaten der Amino-arsine sind in Tabelle X zusammengestellt.

Die ^{1}H-NMR-Spektren zeigen die Trimethylsilyl- und t-Butyl-Protonen als Tripletts - I und II - und als Dubletts - III und IV - , wie es für eine freie Rotation um die As-N-Bindung zu erwarten ist. Bei der Ringverbindung VI erhält man drei Singuletts mit dem Intensitätsverhältnis 1:1:1. Dieses stimmt mit dem ^{31}P entkoppelten Protonen-Spektrum der entsprechenden Phosphorverbindung ($\delta_{^1H}$ = -0,13, -0,27, -0,52 ppm) überein.[16] Daraus läßt sich auf eine hohe Rotationsbarriere der exocyclischen As-N-Bindungen schließen. Dafür spricht auch eine Kernresonanz-Temperaturstudie, die bis zur Zersetzung der Verbindung, oberhalb 240°C, keine Änderung der Protonenresonanz zeigt. Der Grund hierfür wird in der großen Raumerfüllung der voluminösen Trimethylsilyl-Gruppen und der damit verbundenen gegenseitigen Behinderung liegen. Ein weiteres Indiz kann man in der Tatsache sehen, daß nur eine der möglichen stereoisomeren Formen der Ringverbindung erhalten wird. Da dieses die sterisch weniger behinderte Form sein sollte, kann man davon ausgehen, daß das trans-Isomere vorliegt. Für die Bis(trimethylsilyl)amino-arsine VII bzw. VIII beobachtet man im Protonen-Spektrum ein bzw. zwei Singuletts im Verhältnis 12:1, entsprechend dem Vorhandensein von zwei Bis(trimethylsilyl)amino- und einer Methylarsino-Gruppe im Molekül.

In den ^{19}F-NMR-Spektren der Verbindungen I bis IV fallen die Resonanzsignale mit + 60 bis + 110 ppm in einen Bereich, wie er für Amino-fluorarsine beschrieben wird.[60)66)83)]

Die ^{29}Si-PFT-NMR-Spektren zeigen die Amin-gebundenen Silicium-Atome, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei Silylamino-Phosphor-Verbindungen - Tabelle IX - , bei niederen Feldstärken als TMS. Sie weisen die, für Fluorverbindungen - Kopplung $^{3}J_{SiF}$ - zu erwartende, Multiplettstruktur auf.

5.3. Experimenteller Teil

I : Bis(trimethylsilyl)amino-difluorarsin
II: Trimethylsilyl-t-butylamino-difluorarsin

0,1 Mol AsF_3 - getrocknet über NaF und frisch destilliert - , gelöst in 50 ml Diäthyläther, werden unter Rühren langsam zu einer Lösung von 0,1 Mol $LiN(R)SiMe_3$ (R= $SiMe_3$, t-Bu) in n-Hexan getropft. Das Reaktionsgemisch wird dabei auf 0°C gekühlt. Aufgrund der leichten Zersetzlichkeit des Produktes wird sofort nach Beendigung des Zutropfens das Lösungsmittel im Ringpumpenvakuum abgezogen - 3 Torr - . Der Rückstand wird bei 1 Torr destilliert.

Man erhält 6g I (22% Ausbeute, bezogen auf eingesetztes AsF_3) mit dem $Sdp._{1,0}$ 34-35°C bzw. 9,5g II (37%) mit dem $Sdp._{1,0}$ 37-38°C.

I

$C_6H_{18}AsF_2NSi_2$ MG: 273,31

Ber.:	C 26,37	H 6,64	As 27,41	F 13,90	N 5,12
Gef.:	C 25,66	H 6,70	As 27,95	F 12,10	N 5,45

Massenspektrum:
Ein Massenspektrum konnte aufgrund der Empfindlichkeit der Substanz nicht erhalten werden.

II

$C_7H_{18}AsF_2NSi$ MG: 257,23

Ber.:	C 32,69	H 7,05	As 29,13	F 14,77	N 5,45
Gef.:	C 32,35	H 7,12	As 29,24	F 14,00	N 5,71

Massenspektrum:
m/e 257 M (1%); 242 M $-CH_3$ (25%): 185 M $-(t\text{-}Bu,CH_3)$ (13%): 181 M -(t-Bu,F): 166 M $-(t\text{-}Bu,F,CH_3)$ (17%): 150 $FAs\text{-}N(CH_3)_2$ (100%) und weitere Bruchstücke

III : Di-bis(trimethylsilyl)amino-fluorarsin
IV : Di(trimethylsilyl,t-butyl)amino-fluorarsin

0,05 Mol AsF_3, gelöst in 50 ml Diäthyläther, werden langsam in eine, auf 0°C gekühlte, Lösung von LiN(R)-$SiMe_3$ (R= $SiMe_3$, t-Bu) in n-Hexan getropft. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht und noch 2 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen - 3 Torr - und der Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert.

Man erhält 16g III (77%) mit dem $Sdp._{0,1}$ 83-84°C bzw. 13,5 g IV (71%) mit dem $Sdp._{0,1}$ 88-89°C.

III

$C_{12}H_{36}AsFN_2Si_4$ MG: 414,69

Ber.: C 34,76 H 8,75 As 18,07 F 4,58 N 6,76
Gef.: C 34,29 H 8,13 As 17,39 F 4,8 N 7,00

Massenspektrum:
m/e 414 M (1%); 399 M $-CH_3$ (2%); 395 M -F (2%); 341 M $-SiMe_3$ (1%); 322 M $-(SiMe_3,F)$ (3%); 311 M $-(SiMe_3,2\ Me)$; 307 M $-(SiMe_3,F,Me)$ (41%); 254 M $-N(SiMe_3)_2$ (48%); 239 M $-(N(SiMe_3)_2,\ Me)$ (100%); M $-(N(SiMe_3)_2,F)$ (43%) und weitere Bruchstücke

IV

$C_{14}H_{36}AsFN_2Si_2$ MG: 382,55

Ber.: C 43,96 H 9,48 As 19,58 F 4,97 N 7,32
Gef.: C 43,35 H 9,21 As 18,95 F 5,1 N 7,52

Massenspektrum:
m/e 382 M (3%); 328 M $-CMe_3$ (4%); 310 M $-(CMe_3,Me)$ (12%); 306 M $-(CMe_3,F)$ (2%); 181 $FAsNSiMe_3$ (100%) und weitere Bruchstücke

VI : 1,3-ditrimethylsilyl-2,4-di(bis(trimethylsilyl)amino)-1,3,2,4-diazadiarsetidin

30 mMol Diamino-fluorarsin III werden in einem 50ml Einhalskolben mit Rückflußkühler vorgelegt. Der Kolben wird im Ölbad mehrere Stunden auf 130-150°C erhitzt. Das entstehende Trimethylfluorsilan wird in einer ange-

schlossenen, auf -78°C gekühlten, Falle aufgefangen - Ausbeute 95% - . Der entstehende braune Feststoff wird aus Cyclohexan umkristallisiert.

Man erhält 6,5g VI (75%) mit dem Smp. 108°C.

$C_{28}H_{54}As_2N_4Si_6$ MG: 645,01

Ber.: C 52,12 H 8,44 As 23,23 N 8,68
Gef.: C 52,04 H 8,50 As 22,21 N 8,79

Massenspektrum:

m/e 644 M (2%) m/e 629 M-CH_3 (3%) m/e 571 M-$Si(CH_3)_3$ (3%) m/e 484 M-$As(Si(CH_3)_3)_2$ (100%) m/e 327 M/2 (3%) m/e 327 M/2-CH_3 (64%) und weitere Bruchstücke

VII = Bis(bis(trimethylsilyl)amino)-chlorarsin
VIII = Bis(bis(trimethylsilyl)amino)-methylarsin

Die Umsetzung wird analog der Darstellung von VI durchgeführt. Die aus 150°C heißbadtemperatur im Ölpumpenvakuum übergetriebenen Fraktionen werden vereinigt und an einer Aluminiumoxid-Säule bei 0,5 Torr getrennt.

Man erhält 4,1g VIII (47%) mit dem Sdp.$_{0,5}$ 84-85°C und 3,7g VII (47%) mit dem Sdp.$_{0,5}$ 120-122°C.

VII

$C_{12}H_{36}AsClN_2Si_4$ MG: 431,15

Ber.: C 33,41 H 8,41 As 17,36 Cl 8,22 N 6,50
Gef.: C 33,80 H 8,51 As 16,44 Cl 8,18 N 6,63

VIII

$C_{13}H_{39}AsN_2Si_4$ MG: 410,71

Ber.: C 38,03 H 9,57 As 18,24 N 6,82
Gef.: C 37,87 H 9,43 As 17,78 N 6,88

Tabelle I : IR-Spektren von 1, 2, 6, 7 Raman-Spektren von 1, 6

1	Raman	2	6	Raman	7	Zuordnung
1410 m	1411 m (dp)	1408 m	1408 m	1410 m (dp)	1406 m	$\delta_{as}(SiCH_3)$
-	-	-	1265 sch	1262 s	1262 sch	$\delta_s(SiCH_3)$
1254 sst	1253 s (dp)	1251 sst	1255 sst	1255 s (dp)	1253 sst	
1302 m	1303 ss (p)	1285 sch	-	-	-	ν_s(Ring)
1280 st	1281 m (p)	1270 st	1120 m	1124 m (p)	1112 m	
1224 sst	1225 s (dp)	1217 sst	1002 sst	1005 ss (dp)	995 sst	
1080 sch	-	1050 sch	-	-	-	ν_{as}(Ring)
1064 sst	1065 ss (dp)	1036 sst	878 sst	880 ss	870 sst	
843 sst,br	843 m (dp)	844 sst,br	843 sst,br	845 s (dp)	843 sst,br	
828 sch	-	825 sch	825 sch	-	825 sch	$\delta_{as}(CH_3)$
-	-	792 m-st	-	-	-	ν_s(Ring), (BBr)
791 m-st	790 s (p)	778 m	780 m	780 ss	778 m	
755 st	756 s (dp)	756 st	756 m-st	758 s (dp)	754 m-st	$\delta_s(CH_3)$
-	-	749 sch	-	-	-	
-	733 s (dp)	725 s	720 m	724 s (dp)	720 m	ν_{as}(SiC)
690 m	693 st (dp)	690 m	692 m	694 m-st(dp)	692 m	ν_s(SiC)
641 m	-	642 m-st	636 m	-	635 m	ν(SiN)
630 sch	628 sst (p)	634 sch	651 s	652 sst (p)	651 s-m	
-	-	-	617 m	-	603 m	
615 s-m	-	593 s-m	-	-	-	ν(XBN$_2$)
599 st	601 s (dp)	578 st	-	-	-	
-	-	-	590 sst	590 ss	513 sst	ν_{as}(SiX)
452 m	455 st (p)	-	469 st	473 m-st(p)	-	ν(PCl)
438 st	440 m-st(dp)	-	402 m-st	405 st (p)	547 s	
-	-	-	-	-	476 m	
-	-	-	-	-	406 s	

Tabelle II : IR-Spektren der Verbindungen 3, 4, 5

3	4	5	Zuordnung
-	1463 m	-	
-	1438 s	1445 m	$\delta_{as}(SiCH_3)$
1440 sch	-	-	
1410 sch	1400 sch	1400 m	
-	1380 m	1372	
1365 sst	1335 sst	1315 sst	$\nu(P=N)$
1270 sch	1265 sch	1267 sch	
1255 sst	1252 sch	1254 sst	
1245 sch	1245 sst	1248 sch	$\delta_s(SiCH_3)$
-	1155 s	-	
-	1080 s	-	
-	1032 m	1014 st	
1003 sst	972 sst	970 sst	$\nu_{as}(SiN)$
-	880 sch	880 sch	
848 sst,br	844 sst,br	845 sst,br	$\rho_{as}(SiCH_3)$
835 sst,br	830 sch	830 sch	
795 st	-	-	$\nu_{as}(CCl)$
765 st	769 m	774 m	
-	748 m	752 m	$\rho_s(SiCH_3)$
728 m	-	-	$\nu(P-C)$
690 sch	696 m	700 sch	
670 m	671 m	678 m	
655 sch	652 m	655 m	$\nu_{as}(SiC)$, $\nu_s(SiC)$
633 s	628 m	639 m	
610 s	-	623 s	
580 m	552 m	565 m	$\nu_s(SiN)$
523 st	513 m	-	
492 sst	490 st	-	$\nu_s(PX)$
-	-	491 st	
-	-	450 m	
-	402 s	425 m	

Tabelle III : IR-Spektren von 9, 10, 11, 12 Raman-Spektren von 9, 10

9	Raman	10	Raman	11	12	Zuordnung
1435 sch	-	1440 sch	-	1440 sch	1440 sch	$\delta_{as}(SiCH_3)$
1412 sch	1412 m (dp)	1410 sch	1412 m (dp)	1405 sch	1405 sch	
1392 sst	1390 sch (dp)	1342 sst	1336 m (dp)	1333 sst	1312 sst	$\nu(P=N)$
1272 sch	1275 ss	1270 sch	1268 ss	1270 sch	1270 sch	
1257 sst	1255 s (dp)	1255 sst	1254 s (dp)	1253 sst	1254 sst	$\delta_s(SiCH_3)$
1248 sch	-	1245 sch	-	1245 sch	-	
1035 sst	1034 s (dp)	1010 sst	1010 ss	1002 sst	988 sst	$\nu_{as}(SiN)$
933 sst	932 ss	516 sst	520 s (dp)	-	-	$\nu_{as}(PX)$
-	-	405 m	406 sst (p)	-	-	$\nu_s(PX)$
875 sch	-	880 sch	880 ss	880 sch	880 sch	
844 sst,br	842 m (dp)	845 sst,br	850 sch	846 sst,br	845 sst,br	$\rho_{as}(SiCH_3)$
825 sst,br	822 sch	830 sch	833 m (dp)	-	-	
770 m	-	771 m	-	772 m	770 sch	$\rho_s(SiCH_3)$
755 m-st	759 m (dp)	752 m	755 m (dp)	753 m-st	754 m	
738 m	738 m (p)	-	740 s (p)	-	-	$\nu(P-N)$
700 sch	-	698 sch	-	698 sch	700 sch	
685 m-st	686 m (dp)	678 st	685 m (dp)	674 m-st	669 m	$\nu_{as}(SiC)$
645 m	648 sst (p)	652 m	656 sst (p)	-	-	$\nu_s(SiC)$
628 m	-	-	629 s (dp)	-	621 s-m	$\nu(SiN)$
590 s	588 st (p)	594 m	595 st (p)	-	-	$\nu_s(SiN)$
538 st	538 st (p)	-	-	-	-	
480 st	480 ss	-	-	-	-	
405 s	408 s	-	-	-	-	

Tabelle IV : IR-Spektren von 13, 14

13	14	Zuordnung
2955 m	2955 m	ν_{as}(CH)
2795 s	2795 s	ν_{s}(CH)
1440 sch	1440 sch	$\delta_{as}(SiCH_3)$
1400 sch	1405 sch	
1370 sch	1365 sch	ν(P=N)
1355 sst,br	1348 sst,br	
1252 sst	1253 sst	$\delta_{s}(CH_3)$
1242 sch	1247 sch	
1118 s-m	1050 s-m	ν(P-N)Ring ?
1005 sst	999 sst	
929 st	918 st	ν(P-N)Ring
842 sst,br	845 sst,br	$\rho_{as}(CH_3)$
825 sch	822 sch	
751 st	753 m-st	$\rho_{s}(CH_3)$
-	720 s	
681 m	684 s-m	ν_{as}(SiC)
649 st	648 st	
-	615 ss	ν_{s}(SiC), ν(SiN)?
586 st	574 st	δ(Ring)
562 sch	551 s-m	ν(SiN) ?
453 st	-	ν(PBr)
-	450 s-m	

Tabelle V : IR-Spektren der Verbindungen 8, 16, 17

8	16	17	Zuordnung
-	-	3070 m	ν(CH-Ring)
-	-	3055 m	
2970 sch	2980 sch	2985 sch	
2960 st	2950 m-st	2955 m-st	ν(CH)
2900 m	2895 m	2895 m	
-	-	1583 s	
-	-	1476 m	ν(CC-Ring)
-	-	1432 m-st	
1440 sch	1440 sch	1440 sch	$\delta_{as}(CH_3)$
1403 s	1402 m	1405 m	
-	-	1322 s	
-	-	1302 s	
1268 sch	1271 sch	1267 m	$\delta_{s}(CH_3)$
1254 sst	1257 sst	1252 sst	
-	-	1180 s	
-	-	1095 m	
-	-	1064 s	
-	-	1034 s	
-	-	992 s	
-	992 m	-	ν_{as}(PNSi)
937 st	960 sst	933 sst	ν_{as}(SiN)
880 sch	-	868 sst	
845 sst,br	849 sst,br	845 st	$\rho_{as}(CH_3)$
825 sch	830 sch	830 sch	
785 sch	766 m	-	
758 m	758 m	762 m	$\rho_{s}(CH_3)$ + ν(P-N)
733 m	745 sch	743 st	
-	-	698 st	
680 m	683 m	673 m	ν(PC) + ν(SiN)
648 m	633 s-m	647 m	ν_{as}(SiC) + ν_{s}(SiC)
633 m	619 s	620 m	
591 s	-	-	
-	-	548 s	ν_{s}(PNSi)
482 m	-	507 m	ν_{s}(SiN)
456 st	451 st	478 st	ν_{as}(PCl) + ν_{as}(GeCl)
445 sch	418 m	444 m-st	ν(PCl)

Tabelle VI : IR-Spektren von II, IV

II	IV	Zuordnung
-	2970 sch	
2965 sst	2955 sst	
2930 sch	2930 sch	ν_{as}, ν_{s}(CH)
2905 sch	2900 m	
2870 m	2870 m	
1480 sch	1475 sch	$\delta_{as}(CCH_3)$
1463 m	1462 st	
1405 sch	1403 sch	$\delta_{as}(SiCH_3)$
1398 m	1391 st	$\delta_{s}(CCH_3)$
1365 st	1361 sst	
-	1265 sch	
1254 sst	1249 sst	$\delta_{s}(SiCH_3)$
1233 m	1223 sch	
1218 m	1211 st	ν(NC)
1182 st	1178 sst	
1037 m	1034 st	ν(CC)
958 sst	954 sst	$\rho_{as}(CCH_3)$
-	930 sch	
875 sst	870 sch	$\rho_{as}(SiCH_3)$
845 sst	842 sst	
-	799 st	
787 st	780 sch	$\rho_{s}(SiCH_3)$
777 st	763 sch	
-	743 st	
683 m	674 st	ν(SiC) und ν(S
640 sch	639 m	
631 st	-	ν_{as}(AsF)
601 st	591 st	ν(AsF) ν(As
565 sch	558 sch	
-	539 s	
449 m	490 m	
421 m	418 m	

Tabelle VII : IR-Spektren von III, VI, VII, VIII

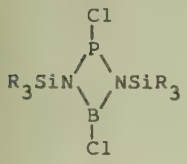
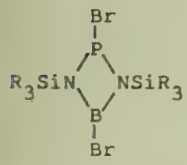
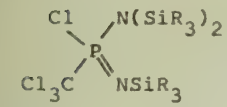
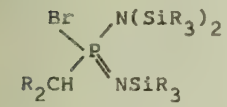
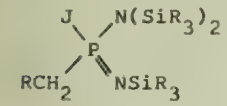
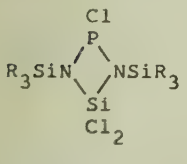
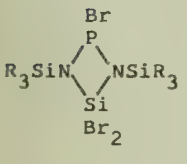
III	VI	VII	VIII	Zuordnung
2980 sch	2985 sch	2980 sch	2980 sch	$\nu_{as}(CH)$
2955 st	2955 st	2955 st	2955 st	
2900 m	2900 m	2900 m	2895 m	$\nu_{s}(CH)$
1430 sch	1425 sch	1435 sch	1430 sch	$\delta_{as}(CH_3)$
1401 m	1401 m	1405 m	1401 m	
1295 sch	1290 sch	1290 s	1295 sch	
1274 m	1266 m	1262 m	1262 m	$\delta_{s}(CH_3)$
1251 sst	1252 sst	1250 sst	1248 sst	
-	-	965 m	-	
890 sst	895 st	910 sst	901 sst	$\nu_{as}(SiN)$
875 sch	870 sch	885 sch	-	
860 sst	-	855 sst	856 sst	
-	840 sst	840 st	835 sst	$\rho_{as}(CH_3)$
825 sch	820 sch	825 sch	820 sch	
794 st	787 st	785 st	-	$\rho_{s}(CH_3)$
766 st	761 m	758 m	768 st	
-	-	-	755 sch	
-	-	-	745 sch	ν(AsN)Ring
708 st	702 st	704 st	719 m	
685 sch	685 sch	-	687 sch	
674 st	670 st	670 st	675 st	ν(SiC)
642 m	639 s-m	632 m	640 st	ν(SiN)
621 m	619 m	615 m	625 st	ν(AsN)
-	-	-	615 sch	
548 st	-	-	-	ν(AsF)
-	548 s	551 m	550 s	$\nu_{s}(SiN)$?
455 m	437 m	432 s-m	-	
-	402 s-m	400 sch	400 m	

Tabelle VIII : IR-Spektren von PF_2NR_2, PCl_2NR_2, AsF_2NR_2

Raman-Spektrum von PF_2NR_2 R= $SiMe_3$

Raman	PF_2NR_2	IR	PCl_2NR_2	AsF_2NR_2	Zuordnung
2990 sch	(dp)	2985 sch	2980 sch	2980 sch	$\nu_{as}(CH)$
2962 m	(dp)	2955 sst	2950 st	2955 sst	
2901 st	(p)	2900 m	2895 m	2900 m	$\nu_s(CH)$
-		1435 sch	1440 sch	1433 m	$\delta_{as}(CH_3)$
1410 st	(dp)	1405 st	1402 m-st	1401 m	
1268 s	(p)	1270 m	1271 sch	1270 sch	$\delta_s(CH_3)$
1256 s	(dp)	1256 sst	1257 sst	1250 sst	
972 m	(p)	968 sst	960 sst	888 sst	$\nu_{as}(SiN)$
890 s	(?)	886 sst	-	-	$\nu_{as}(PF)$
874 s	(?)	873 m	-	-	$\nu_s(PF)$
844 m	(dp)	848 sst	849 sst	844 sst	$\rho_{as}(CH_3)$
830 sch	(?)	832 m	830 sch	830 sch	
782 m	(p)	781 st	758 m-st	-	$\nu(PN)$
768 s	(dp)	768 st	766 m	764 st	$\rho_s(CH_3)$
752 m-st	(dp)	747 st	745 sch	750 sch	
687 st	(dp)	685 m	683 m	681 st	
651 sst	(p)	650 m	633 m	645 sch	$\nu_{as}(SiC)$
626 m	(dp)	624 m	619 s-m	-	$\nu_s(SiC)$
-		-	-	630 sst	$\nu(SiN)$ $\nu_{as}(AsF)$
-		-	-	606 st	$\nu_s(AsF)$,
-		-	482 m	-	$\nu_s(PCl)$
-		-	456 st	-	$\nu_{as}(PCl)$
486 sst	(p)	488 m	-	-	$\nu_s(SiN)$, $\delta(PF_2)$
414 sst	(p)	416 sch	445 sch	405 s	
425 sch	(?)	427 m	-	-	$\delta(FPN)$

Tabelle IX NMR-Daten der Verbindungen 1 bis 17

Verbindung	$\delta_{^1H}$ (ppm) ($SiCH_3$)	$^4J_{HP}$ (Hz) (HCSiNP)	$\delta_{^{31}P}$ (ppm)	$\delta_{^{29}Si}$ (ppm)	$^2J_{SiP}$ (Hz)	Nr.
	- 0,26	0,68	- 171,7	- 30[a)]		1
	- 0,28	0,66	- 191,0	- 27[a)]		2
	- 0,50	-	- 3,8	- 7,1	(b)	3
	- 0,12	(b)		7,0	17,8	
	- 0,30	-	- 19,7	- 6,7	(b)	4
	- 0,07	0,62		10,6	18,1	
	- 0,40	-	8,9	- 6,6	(b)	5
	- 0,07	(b)		9,6	18,4	
	- 0,28	0,73	- 172,7	- 7,5	8,4	6
	- 0,28	0,72	- 197,9	- 8,6	7,8	7

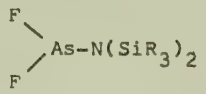
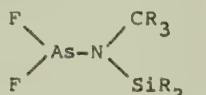
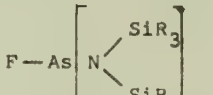
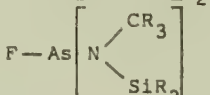
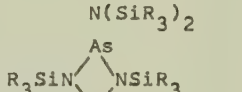
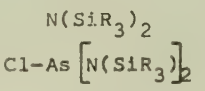
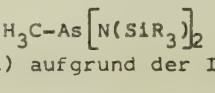
	- 0,42	1,90	- 173,9	- 9,8	14,1	8
$N(GeCl_3)SiR_3$	- 0,51	2,88		- 15,0	17,1	
c)	- 0,29	-	14,4	- 11,0	(b)	9
$NSiR_3$	- 0,04	0,60		8,5	26,2	
	- 0,32	-	24,0	- 11,1	(b)	10
$NSiR_3$	- 0,11	0,82		6,1	13,0	
	- 0,47	-	85,0	- 11,6	1,2	11
$NSiR_3$	- 0,14	0,82		5,1	9,3	
	- 0,41	-	227,8	- 11,0	1,0	12
$NSiR_3$	- 0,16	0,82		4,6	7,8	
$(BrP{=}NSiR_3)_2$ (cis)	- 0,41	0,35	71,0	- 10,1	(b)	13
$NSiR_3$	- 0,11	(b)		6,3	21,4	
$(BrP{=}NSiR_3)_2$(trans)	- 0,40	0,30	70,2	- 10,0	(b)	13
$NSiR_3$	- 0,11	(b)		6,7	20,8	
$(JP{=}NSiR_3)_2$ (cis)	- 0,43	0,30	129,3	- 10,5	(b)	14
$NSiR_3$	- o,12	(b)		6,4	18,0	
$(JP{=}NSiR_3)_2$(trans)	(d)	(d)	128,4	(d)	(d)	14
$NSiR_3$	(d)	(d)		(d)	(d)	
	- 0,28	(b)	(e)	- 5,4	(b)	15
C_2H_5O $NSiR_3$	- 0,01	0,48		16,0	29,9	
$Cl_2P{-}N(SiR_3)_2$	- 0,42	2,58	- 186,1	(e)	(e)	16
$Ph(Cl)P{-}N(SiR_3)_2$	- 0,22	1,42	- 143,1	- 13,0	13,2	17

a) $^{11}_{B}$;extern $BF_3{\cdot}O(C_2H_5)_2$ b) nicht aufgelöst

c) $^{5}J_{H..F}$ 0,85 Hz; $\delta_{^{19}F}$ 51,2 ppm (intern $CFCl_3$); $^{1}J_{PF}$ 1027 Hz

d) nicht zu ermitteln e) nicht vermessen

Tabelle X : NMR-Daten von I - IV, VI - VIII

Verbindung	$\delta_{^1H}$ ppm ($SiCH_3$)	$\delta_{^1H}$ ppm (CCH_3)	$\delta_{^{19}F}$ ppm	$\delta_{^{29}Si}$ ppm	$^5J_{HF}$ Hz (HCSiNAsF)	$^5J_{HF}$ Hz (HCCNAsF)	$^3J_{SiF}$ Hz	
	- 0,31	-	+ 64,4	(a)	0,78	-	(a)	I
	-	- 1,47	-	-	-	0,81	-	
	- 0,35	-	+ 92,6	- 5,7	1,13	-	2,6	II
	- 0,29	-	+ 98,3	- 4,7	0,95	-	4,2	III
	-	- 1,47	-	-	-	0,40	-	
	- 0,32	-	+111,8	- 3,2	1,58	-	3,4	IV
	- 0,08 (b)	-	-	(c)	-	-	-	
	- 0,24 (b)	-	-	(c)	-	-	-	VI
	- 0,51 (b)	-	-	(c)	-	-	-	
	- 0,34	-	-	(c)	-	-	-	VII
	- 0,25	- 1,58($AsCH_3$)	-	- 4,8	-	-	-	VIII

(a) aufgrund der Instabilität nicht meßbar (b) gesättigte Lösung in CH_2Cl_2 (c) nicht vermessen

6. Ausführung der Messungen

Die IR-Spektren wurden als kapillarer Film zwischen KBr-Platten - Festkörper als Verreibung mit Nujol bzw. Kel-F-Öl - an einem Perkin-Elmer Gitterspektrometer Modell 325 vermessen.

Die Raman-Messungen wurden an einem Codberg PH 1 Spektrometer mit OIP He-Ne-Laser 181 E in einer Quarzküvette durchgeführt.

Die Massenspektren wurden an einem Varian MAT CH 5 bei einer Elektronen-Anregungs-Energie von 70eV aufgenommen.

Die ^{1}H- und ^{19}F-NMR-Spektren wurden als 30%-ige Lösungen in Methylenchlorid mit TMS bzw. $CFCl_3$ als internem Standard an einem Bruker E-60 Kerninduktionsspektrometer vermessen. Die ^{31}P-NMR-Daten wurden als 30%ige Lösungen in Cyclohexan mit 85%iger H_3PO_4 als äusserem Standard an einem Bruker HX-8 erhalten. Die ^{31}P- und ^{1}H-entkoppelten ^{29}Si-NMR Spektren wurden als 70%ige Lösungen in Hexafluorbenzol mit TMS als internem Standard mit Hilfe der FFT-Technik ebenfalls an einem Bruker HX-8 aufgenommen.

Einige Trennungen wurden an einer Spaltrohr-kolonne der Fa. Fischer, Labor- und Verfahrenstechnik, durchgeführt.

Die Elementaranalysen führte das Mikroanalytische Labor Beller, Göttingen, aus.

Frau Schlumbohm und den Herren Hennecke, Jones, Schöne und Wolke möchte ich für die Durchführung zahlreicher Messungen danken.

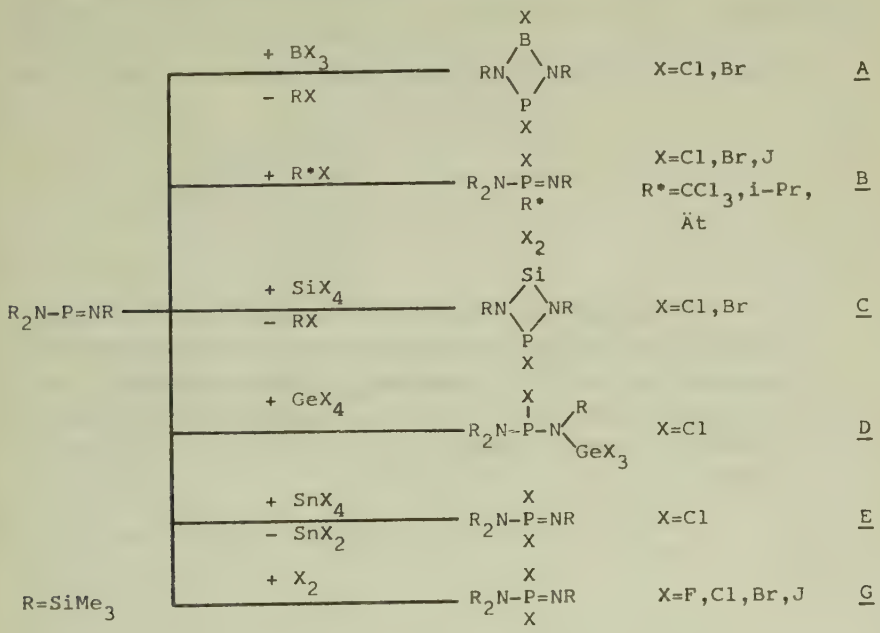
7. Zusammenfassung

Die Reaktionen des Iminophosphins-mit Phosphor der KZ 2 - mit Halogeniden der III.- und IV. Hauptgruppe, sowie mit den Halogenen werden untersucht.

Es werden Versuche zur Darstellung eines Organo--iminophosphins und von Iminoarsinen - mit Arsen der KZ 2- beschrieben.

Die dargestellten Verbindungen werden Massen-, IR-, Raman- und NMR-spektroskopisch untersucht und das erhaltene Datenmaterial diskutiert.

Bei den Reaktionen des Phospha-(III)-azens wurden folgende Ergebnisse erhalten:



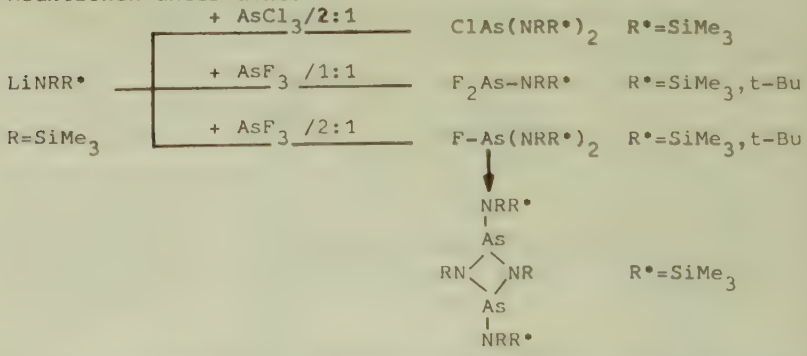
Die Reaktionswege A und C zeigen, daß das Phospha--(III)-azen, für Lewis-Säuren, die nicht zur Oxydation neigen, zur einfachen Synthese von 1,3,2,4-diaza-element-phosphetidinen geeignet ist. Die Wege B und G bieten die Mög-

lichkeit zur Darstellung variationsreicher Ausgangssubstanzen für gezielte Cyclophosphazen-Synthesen.

Bei der Durchführung der Reaktion G,mit X=J,in Äthern werden die Produkte einer Ätherspaltung erhalten.

Die Umsetzung zwischen Phenyldichlorphosphin und Lithium-bis(trimethylsilyl)amid führt lediglich zum Bis--(trimethylsilyl)amino-chlor(phenyl)phosphin. Dieses Produkt erweist sich als äußerst thermisch stabil.

Zur Synthese von Arsa-(III)-azenen wurden folgende Reaktionen untersucht:



Es werden die, dem eingesetzten Molverhältnis entsprechend substituierten,Amino-halogenarsine erhalten. Die Thermolyse des persilylierten Diamino-fluorarsins gelingt zwar, jedoch kann nur das Dimerisierungsprodukt des, als Intermediärprodukt vermuteten, Arsa-(III)-azens isoliert werden.

8. Literaturverzeichnis

1) G.M. Kosolapoff, L. Maier
Organic Phosphorus Compounds, Wiley-Interscience
Bände 1 bis 4

2) S. Trippet
Specialist Periodical Reports: Organophosphorus
Chemistry, The Chemical Society, London Bdd. 1 - 5

3) E.J. Griffith, M. Grayson
Topics in Phosphorus Chemistry, Wiley-Interscience
Bände 1 bis 9

4) J. Wisemann, F.H. Westheimer
J.Amer.Chem.Soc. 96 (1974) 4262

5) K. Dimroth, P. Hoffmann
Angew.Chem. 76 (1964) 433

6) G. Märkl
Angew.Chem. 78 (1966) 907

7) A.J. Ashe III
J.Amer.Chem.Soc. 93 (1971) 3293

8) E. Niecke, W. Flick
Angew.Chem. 85 (1973) 586

9) E. Niecke, W. Flick
Angew.Chem. 86 (1974) 128

10) S. Pohl, E. Niecke, B. Krebs
Angew.Chem. 87 (1975) 284

11) G. Märkl
Lect.Heterocyclic Chem. 1 (1972) 69

12) K. Dimroth
Fortschr.chem.Forsch. 38 (1973) 1

13) P. Jutzi
Angew.Chem. 87 (1975) 269

14) O.J. Scherer, N. Kuhn
Chem.Ber. 107 (1974) 2123

15) O.J. Scherer, N. Kuhn
Angew.Chem. 86 (1974) 899

16) E. Niecke, W. Flick, G. Ringel, H. Zorn
unveröffentlichte Ergebnisse

17) O.J. Scherer, N. Kuhn
J.organometal.Chem. 82 (1974) C 3

18) E. Niecke, W. Bitter, W. Flick
2nd Symposium on inorganic phosphorus compounds
Prag, 9.-13.09.1974 Abstract 5.6.

19) E. Niecke, W. Flick
Angew.Chem. 87 (1975) 355

20) G. Singh, H. Zimmer
Organometal.Chem.Rev.A 2 (1967) 279

21) R. Appel, F. Vogt
Chem.Ber. 95 (1962) 2225

22) H. Zimmer, G. Singh
J.org.Chem. 29 (1964) 3412

23) P.I.Paetzold, H. Grundke
Synthesis (1972) 635

24) M.F. Lappert, B. Prokai
J.chem.Soc. (1963) 4223

25) I. Haiduc
The Chemistry of Inorganic Ring Systems
Wiley-Interscience, London 1970, Seite 124

26) M.F. Lappert
International Symposium on Boron-Nitrogen Chemistry,
Durham, NC, USA 1963

27) Geymayer, Prof.Dr.E.G. Rochow und Prof.Dr. U.Wannagat
Angew.Chem. 76 (1964) 99

28) C.R.Russ, A.G. MacDiarmid
Angew.Chem. 76 (1964) 500

29) H. Hess
Angew.Chem. 79 (1967) 995

30) P. Geymayer, E.G. Rochow
Mh.Chem. 97 (1966) 429

31) P. Geymayer, E.G. Rochow
Mh.Chem. 97 (1966) 437

32) J.Casanova,Jr., H.R. Kiefer, D. Kuwada, A.H. Boulton
Tetrahedron Lett. (1965) 703

33) P.I. Paetzold, P.P. Habereder, R. Müllbauer
J.organometal.Chem. 7 (1967) 51

34) I. Haiduc
The Chemistry of Inorganic Ring Systems
Wiley-Interscience,London,1970, Seite 805

35) E.W. Abel, D.A. Armitage, G.R. Willey
J.Chem.Soc. A (1965) 57

36) A.R. Davies, A.T. Dronsfield, R.N. Haszeldine, D.R. Taylor
J.Chem.Soc.Perkin I (1973) 379

37) F.L. Bowden, A.T. Dronsfield, R.N. Haszeldine, D.R. Taylor
J.Chem.Soc.Perkin I (1973) 516

38) H. Staudinger, E. Hauser
Helv.Chim.Acta 4 (1921) 861

39) L. Horner, H. Oediger
Ann. 627 (1959) 142

40) H. Zimmer, G. Singh
J.Org.Chem. 28 (1963) 483

41) W. Wolfsberger, H. Schmidbaur
J.organometal.Chem. 28 (1971) 301

42) W. Wolfsberger, H.H. Pickel, H. Schmidbaur
J.organometal.Chem. 28 (1971) 307

43) W. Wolfsberger, H.H. Pickel
J.organometal.Chem. 54 (1973) C 8

44) F.L. Cottrell
The Strengths of Chemical Bonds
Academic Press, New York, 1958, s.S. 270

45) W. Fink
Angew.Chem. 78 (1966) 803

46) W. Fink
Chem.Ber. 96 (1963) 1071

47) E. Niecke, W. Bitter
Inorg.Nucl.Chem.Letters 9 (1973) 127

48) H. Kanter
Dipl.Arb. Marburg 1972

49) O.J. Scherer, P. Klusmann, N. Kuhn
Chem.Ber. 107 (1974) 552

50) H. Siebert
Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer, Berlin, 1966

51) H. Bürger
Organometal.Chem.Rev.A 3 (1968) 425

52) J.V. Bell, J. Heisler, H. Tannebaum, J. Goldenson
J.Amer.Chem.Soc. 76 (1954) 5185

53) A. Müller, B. Krebs, E. Niecke, A. Ruoff
Ber.Bunsenges.physik.Chem. 71 (1967) 571

54) E.G. Finer,
J.Molecular Spectr. 23 (1967) 104

55) K. Schumann, A. Schmidpeter
Phosphorus 3 (1973) 51

56) J.H. Letcher, J.R. van Wazer
Topics in Phosphorus Chemistry
Wiley-Interscience, 1967, Band 5, Seite 75

57) C.D. Flint, E.H.M. Ibrahim, R.A. Shaw, B.C. Smith, C.P. Thakur
J.Chem.Soc. A (1971) 3513

58) E.H.M. Ibrahim, R.A. Shaw, B.C. Smith, C.P. Thakur, M. Woods, G.J. Bullen, J.S. Rutherford, P.A. Tucker, T.S. Cameron, K.D. Howlett, C.K. Prout
Phosphorus 1 (1971) 153

59) G. Becker
Chemie-Dozenten-Tagung 1975;Abstract A 4

60) F. Kober
J.Fluorine Chem. 2 (1972/73) 247

61) F. Kober
Z.anorg.allg.Chem. 397 (1973) 97

62) F. Kober
Z.anorg.allg.Chem. 398 (1973) 115

63) F. Kober
Z.anorg.allg.Chem. 400 (1973) 285

64) F. Kober
Z.anorg.allg.Chem. 401 (1973) 243

65) F. Kober, W.J. Rühl
J.Fluorine Chem. 4 (1974) 65

66) F. Kober, O. Adler
J.Fluorine Chem. 4 (1974) 73

67) J. Kaufmann, F. Kober
J.organometal.Chem. 71 (1974) 49

68) O. Adler, F. Kober
J.organometal.Chem. 72 (1974) 351

69) J. Kaufmann, F. Kober
J.organometal.Chem. 81 (1974) 59

70) F. Kober, W.J. Rühl
Z.anorg.allg.Chem. 403 (1974) 56

71) F. Kober, W.J. Rühl
Z.anorg.allg.Chem. 406 (1974) 52

72) F. Kober
Z.Naturforsch. 29b (1974) 358

73) O. Adler, F. Kober
J.Fluorine Chem. 5 (1975) 231

74) F. Kober
Z.anorg.allg.Chem. 412 (1975) 202

75) A. Michaelis, K. Luxembourg
Chem.Ber. 29 (1896) 710

76) C.K. Banks, J.F. Morgan, R.L. Clark, E.B. Hatlelid, F.H. Kahler, H.W. Paxton, E.J. Cragoe,Jr., R.J. Andres, B. Elpern, R.F. Coles, J. Lawhead, C.S. Hamilton
J.Amer.Chem.Soc. 69 (1947) 927

77) G. Kamai, Z. Khisamova
Dokl.Akad.Nauk. SSSR 105 (1955) 489

78) G.A. Olah, A.A. Oswald
Can.J.Chem. 38 (1960) 1428

79) G.A. Olah, A.A. Oswald
Can.J.Chem. 38 (1960) 1431

80) H.-J. Vetter, H. Nöth, W. Jahn
Z.anorg.allg.Chem. 328 (1964) 144

81) M. Becke-Goehring, H. Krill
Chem.Ber. 94 (1961) 1059

82) O.J. Scherer, M. Schmidt
Angew.Chem. 76 (1964) 144

83) R.J. Singer, M. Eisenhut, R. Schmutzler
J.Fluorine Chem. 1 (1971/72) 193

84) I. Haiduc
The Chemistry of Inorganic Ring Systems
Wiley-Interscience, London, 1970, Seite 876

85) A. Tzschach, W. Lange
Z.anorg.allg.Chem. 326 (1964) 280

86) J. Goubeau
Angew.Chem. 69 (1957) 77

87) D.E.C. Corbridge
Topics in Phosphorus Chemistry
Wiley-Interscience, 1971, Band 6

88) H.L. Mc Murry, V. Thornton
Anal.Chem. 24 (1952) 318

Veröffentlichungen:

E. Niecke, W. Bitter
Inorg.Nucl.Chem.Letters 9 (1973) 127

E. Niecke, W. Bitter
Angew.Chem. 87 (1975) 34

E. Niecke, W.Bitter
Synth.Inorg.Metalorg.Chem. , im Druck

E. Niecke, W. Bitter, W. Flick
Vortrag auf dem " 2nd symposium on inorganic Phosphorus compounds ", Prag, 9.-13.09.1975
Abstract 5.6

E. Niecke, W. Bitter
Chem.Ber., in Vorbereitung

Lebenslauf

20.07.1947	in Peine/Niedersachsen als viertes Kind des Tischlermeisters Walter Bitter und seiner Ehefrau Anna-Margarete, geborene Bülter, geboren
April 1953	Einschulung an der Bodenstedt-Schule in Peine
April 1957	Übergang zum Ratsgymnasium Peine
01.03.66	Abitur am Ratsgymnasium Peine
04.04.66 - 03.04.68	Wehrdienst
17.04.68	Immatrikulation für das Fach Chemie an der TU Clausthal
29.04.69	Studienort-Wechsel an die Uni Göttingen
25.10.71	Diplom-Chemiker Vorprüfung
07.07.72	Diplom-Chemiker Hauptprüfung
Juli 1972 - Mai 1975	Anfertigung der vorliegenden Arbeit am Anorganisch-Chemischen Institut der Uni Göttingen im Arbeitskreis von Herrn Dr. E. Niecke, unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. O. Glemser